

**Si-Si-Synthesen
über Si-Hg-Verbindungen**

Eberhard Staude

1961



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41555621_0025

Si-Si-Synthesen über Si-Hg-Verbindungen

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

Hohen Naturwissenschaftlichen Fakultät

der

Ludwig-Maximilians-Universität

München

vorgelegt

von

Eberhard Staude

aus

Dresden

1968



Berichterstatter: Prof. Dr.-Ing. Dr.rer.nat.h.c. Egon Wiberg

Tag der mündlichen Prüfung: **22.2. 61**

Meinen Eltern

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit vom Februar 1959 bis Oktober 1960 im Institut für Anorganische Chemie der Ludwig-Maximilians-Universität München unter Leitung von Herrn Prof. Dr. Dr. h. c. E. Wiberg durchgeführt.

Meinem hochverehrten Lehrer,

Herrn Prof. Dr.-Ing., Dr. rer. nat. h. c. Egon Wiberg,

möchte ich für sein stetes wohlwollendes Interesse und die großzügig gewährte materielle Unterstützung meinen aufrichtigen Dank aussprechen.

Herrn Konservator Dr.-Ing. Oskar Stecher

bin ich für Anregungen im Verlauf der Arbeit und Diskussion der erhaltenen Ergebnisse zu großem Dank verpflichtet.

Inhaltsübersicht

	Seite
A. <u>Einleitung</u>	1
B. <u>Beschreibung der Ergebnisse</u>	
I. <u>Einwirkung von Natriumamalgalam auf Trimethylbromsilan</u>	
me_3SiBr	3
1. Vorversuch	3
2. Das Bis(trimethylsilyl)-quecksilber $(\text{me}_3\text{Si})_2\text{Hg}$	4
a. Darstellung und Isolierung	4
b. Thermolyse, Schmelzpunkt, Dampfdruck	4
c. Formelbestimmung durch thermische Zersetzung	5
d. Verhalten gegen Chlorwasserstoff	6
e. Bestimmung des Molekulargewichtes	7
f. Verhalten einer ätherischen Lösung von $(\text{me}_3\text{Si})_2\text{Hg}$ gegen Licht	7
g. Lösungsmittel für $(\text{me}_3\text{Si})_2\text{Hg}$	7
II. <u>Einwirkung von Natriumamalgalam auf Dimethylmonobromsilan</u>	
me_2HSiBr	8
1. Darstellung der Si-Hg-Verbindung	9
2. Sublimationsversuche an dem nichtflüchtigen Reaktions- produkt	10
3. Aufarbeitung der flüchtigen Reaktionsprodukte	11
4. Versuch einer Deutung der Reaktion von me_2HSiBr mit Hg Na	12
5. Die Si-Hg-Verbindungen	13
6. Verhalten der Si-Hg-Verbindungen gegenüber Chlorwasserstoff	13
7. Zersetzung der Si-Hg-Verbindungen	14
8. Bromierung des Zersetzungsproduktes	14
9. Über eine Reaktion von me_2HSiBr mit Hg Na, bei der keine Si-Hg-Verbindungen faßbar waren	14
10. Tetramethyldibromdisilan $\text{me}_4\text{Si}_2\text{Br}_2$	15
11. Ergebnis der Umsetzung von me_2HSiBr mit Hg Na	15
III. <u>Einwirkung von Natriumamalgalam auf Dimethyldibromsilan</u>	
me_2SiBr_2	16
1. Darstellung der Si-Hg-Verbindungen	16
2. Aufarbeitung der flüchtigen Reaktionsprodukte	16
3. Nichtflüchtige Reaktionsprodukte	17
4. Sublimationsversuch an den Si-Hg-Verbindungen, Verhalten gegen Licht	17

	Seite
5. Reaktionsmechanismus	18
6. Verhalten der Si-Hg-Verbindungen gegen Chlorwasserstoff...	18
7. Zersetzungsprodukt der Si-Hg-Verbindungen	18
8. Bromierung des Zersetzungsproduktes	19
9. Ergebnis der Umsetzung von me_2SiBr_2 mit Hg/Na	19
IV. <u>Einwirkung von Natriumamalgam auf Monomethylmonobromsilan</u>	
<u>meH_2SiBr</u>	19
1. Durchführung der Umsetzung	20
2. Aufarbeitung des Reaktionsgemisches	20
a. Flüchtige Produkte	20
b. Nichtflüchtige Produkte	21
3. Bromierung der Reaktionsprodukte	21
a. Bromierung des Flüchtigen	22
b. Bromierung des Nichtflüchtigen	22
4. Ergebnis der Umsetzung von meH_2SiBr mit Hg/Na	23
C. <u>Beschreibung der Versuche</u>	25
Allgemeines	25
I. <u>Einwirkung von Natriumamalgam auf Trimethylbromsilan</u>	
<u>me_3SiBr</u>	26
1. Vorversuch	26
2. Das Bis(trimethylsilyl)-quecksilber $(\text{me}_3\text{Si})_2\text{Hg}$	27
a. Darstellung und Isolierung	27
b. Thermolyse	28
c. Dampfdruckmessung	29
d. Formelbestimmung durch thermische Zersetzung	30
e. Verhalten gegen Chlorwasserstoff	31
f. Bestimmung des Molekulargewichtes	33
g. Versuch zur Frage nach den Produkten der Lichtzerlegung	35
II. <u>Einwirkung von Natriumamalgam auf Dimethylmonobromsilan</u>	
<u>me_2HSiBr</u>	35
A. <u>Versuch 1</u>	35
1. Durchführung der Umsetzung	35
2. Isolierung der Reaktionsprodukte	36
3. Aufarbeitung der flüchtigen Reaktionsprodukte	37
4. Thermische Zersetzung der Si-Hg-Verbindungen	38
5. Bromierung des Zersetzungsproduktes Si-Hg-Verbindungen...	40
6. Auswertung des Versuches	40

	Seite
B. <u>Versuch 2</u>	41
1. Durchführung der Umsetzung	41
2. Isolierung der Reaktionsprodukte	41
3. Versuch zur Gewinnung der Si-Hg-Verbindungen durch Sublimation	42
4. Aufarbeitung der flüchtigen Reaktionsprodukte	42
5. Bromierung des Zersetzungsproduktes der Si-Hg-Verbindungen	45
6. Aufarbeitung der flüchtigen Bromierungsprodukte	46
7. Auswertung des Versuches	46
8. Verhalten der Si-Hg-Verbindungen gegen Chlorwasserstoff ..	47
C. <u>Versuch 3</u>	48
Über eine Reaktion von Dimethylmonobromsilan mit Natrium- amalgam, bei der keine Si-Hg-Verbindungen faßbar waren ..	48
1. Durchführung der Umsetzung	48
2. Isolierung der Reaktionsprodukte	48
3. Aufarbeitung der flüchtigen Reaktionsprodukte	48
4. Gewinnung des nichtflüchtigen Rückstandes	51
5. Bromierung des nichtflüchtigen Rückstandes	51
6. Die Bromierungsprodukte	52
7. Auswertung des Versuches	53
III. <u>Einwirkung von Natriumamalgam auf Dimethyldibromsilan</u> me_2SiBr_2	54
1. Durchführung der Umsetzung	54
2. Isolierung der Reaktionsprodukte	54
3. Aufarbeitung der flüchtigen Reaktionsprodukte	54
4. Sublimationsversuch an den Si-Hg-Verbindungen, Photolyse ..	55
5. Bromierung des Zersetzungsproduktes der Si-Hg-Verbindungen	55
6. Ergebnis des Versuches	56
7. Verhalten der Si-Hg-Verbindungen gegen Chlorwasserstoff ..	56
8. Thermisches Verhalten von $(\text{me}_2\text{Si})_n$	57
IV. <u>Einwirkung von Natriumamalgam auf Monomethylmonobromsilan</u> meH_2SiBr	58
A. <u>Versuch 1</u>	58
1. Durchführung der Umsetzung	58
2. Aufarbeitung der flüchtigen Produkte	58
3. Gewinnung des nichtflüchtigen, löslichen Produktes	59
4. Ergebnis des Versuches	59

	Seite
B. <u>Versuch 2</u>	60
1. Durchführung der Umsetzung	60
2. Die Reaktionsprodukte	60
3. Ergebnis des Versuches	61
C. <u>Versuch 3</u>	61
1. Durchführung der Umsetzung	61
2. Die Reaktionsprodukte	61
3. Bromierung des flüchtigen Produktes	62
4. Die Bromierungsprodukte	63
5. Bromierung des nichtflüchtigen Produktes	63
6. Ergebnis des Versuches	64
D. <u>Zusammenfassung</u>	65
E. <u>IR-Aufnahmen</u>	70
F. <u>Dampfdruckkurven</u>	72
G. <u>Literaturverzeichnis</u>	73

A. Einleitung

Das Silicium steht an 14. Stelle im Periodensystem der chemischen Elemente. Es hat seinen Platz unterhalb des Kohlenstoffs und besitzt die gleiche Außen-elektronenkonfiguration wie dieser. Dennoch nimmt der Kohlenstoff gegenüber dem Silicium eine Sonderstellung ein. Dies zeigt sich ebenso in seiner Verbindungsfähigkeit mit anderen Elementen wie im Charakter seiner Verbindungen. Für diese Erscheinung ist noch keine voll befriedigende Erklärung gefunden worden.

Während die Natur selbst eine große Anzahl von Kohlenstoffverbindungen liefert, die schon frühzeitig der organischen Chemie zu ihrem Aufstieg verhalfen, beschränkt sich das Angebot an Verbindungen des Siliciums, abgesehen vom SiO_2 und seinen Derivaten, auf solche, die nicht ohne weiteres anzuwenden sind. Die Chemie des Siliciums hat sich daher nur allmählich entwickelt und hat auch heute noch nicht den Stand der Kohlenstoffchemie erreicht.

Hinzu kommt noch eine weitere Tatsache, die auf die Entwicklung hemmend wirkte. Alle im Laboratorium dargestellten Si-Verbindungen erwiesen sich mit Ausnahme der reinen Si-Alkyl-Verbindungen als sauerstoff- oder feuchtigkeits-empfindlich. Dies setzte die Entwicklung geeigneter Arbeitsmethoden voraus. So wurden der Si-Chemie vor allem durch das Hochvakuumverfahren von A. STOCK neue Impulse gegeben.

Aufgrund seiner Untersuchungen konnte er zeigen, daß die Silane $\text{Si}_n\text{H}_{2n+2}$ den Alkanen $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$ zwar formal entsprechen, doch weitaus instabiler sind. Mit zunehmender Kettenlänge nimmt die Zerfallsneigung, schon durch Licht-einwirkung, zu.

Er zeigte auch, daß sich den Methyl- und Äthylverbindungen analoge Silylverbindungen an die Seite stellen lassen. Zu einer Weiterentwicklung der Chemie der SiH_3 -Gruppe kam es nach Anfängen im Jahre 1939 und 1941 aber erst in den Jahren ab 1955 durch H. J. EMELEÜS und Mitarbeiter, während die Chemie der Disilane und der Si_2H_5 -Gruppe noch in den Anfängen steckt.

Der Sauerstoff ist der bevorzugte Bindungspartner des Siliciums. Lediglich Si-Alkyl-Verbindungen erreichen eine ähnliche Stabilität und sind nicht ohne weiteres hydrolysierbar. Erst in den vierziger Jahren lernte man dies auszunutzen. Die Silikonchemie führte in diesem Zusammenhang zu einer beträchtlichen Entwicklung der Kenntnis siliciumorganischer Verbindungen.

Im Gegensatz zum Kohlenstoff kommt das Silicium in der Natur nicht in Selbstverkettung, sondern nur über Sauerstoffatome verbunden vor. Bei Si-Si-Verbindungen ebenso wie bei Verbindungen, die Si-H-Bindungen besitzen, handelt es sich ausschließlich um synthetische Produkte. Über diese Verbindungen

liegen nur wenige systematische Untersuchungen vor.

Bei der Behandlung von Dimethyl-dichlor-silan me_2SiCl_2 mit Natrium im Einschlußrohr bei 150°C erhielt C.A. BURKHARD ¹⁾ eine Verbindung der Formel $(\text{me}_2\text{Si})_6$, der die Struktur eines Hexacyclosilan-Derivates zuzuschreiben ist, in der Hauptsache aber ein Produkt, für das er die Molekulargröße $(\text{me}_2\text{Si})_{55}$ bestimmte. Diese Verbindungen zeigen, daß die Selbstverkettungsfähigkeit des Siliciums praktisch beliebig ist, es sei denn, man benutzt Wasserstoff zur endständigen Absättigung der Valenzen einer Si-Si-Kette. Außerdem scheint die Anwendung der Methylgruppe als Ligand am Si für den Bau beliebiger Si-Si-Ketten geeignet zu sein.

Dies bedeutet, daß den Paraffinkohlenwasserstoffen $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$ und ihren Resten $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}$ die Reihe der Methylsilane $\text{Si}_n\text{me}_{2n+2}$ und ihrer Reste $\text{Si}_n\text{me}_{2n+1}$ entspricht. Demnach sind sinngemäß Methylsilane, die Wasserstoffatome H anstelle von Methylgruppen me enthalten, als funktionelle Derivate der Methylsilane aufzufassen.

Es schien daher zweckmäßig, Disilanderivate $\text{me}_{6-n}\text{Si}_2\text{H}_n$ darzustellen, um so für weitere Umsetzungen die erforderlichen Methyldisilanyl-Reste $\text{me}_{6-n}\text{Si}_2\text{H}_{n-1}$ zur Verfügung zu stellen.

In Analogie zum Kohlenstoff liegt es nahe, Disilane Si_2R_6 nach der Art der Wurtzischen Synthese durch Umsetzung von Silylhalogeniden R_3SiX mit Na oder K darzustellen. So haben in der Tat A. STOCK und C. SOMIESKI ²⁾ versucht, aus dem von ihnen gewonnenen Silylchlorid H_3SiCl durch Dehalogenierung mit Na, K und Hg/Na Disilan Si_2H_6 herzustellen. Es gelang ihnen jedoch nicht, auf diese Weise zu einer Si-Si-Synthese zu kommen. Sie stellten nämlich fest, daß Si_2H_6 bei Gegenwart von Na oder K nicht beständig ist und in SiH_4 und $(\text{SiH}_{1,0-1,5})_x$ disproportioniert.

In der organischen Chemie führt die Einwirkung zahlreicher anderer Metalle M auf Kohlenwasserstoffhalogenide RX nicht zu einer C-C-Synthese wie bei den Alkalimetallen, sondern zur Bildung von Organometallhalogeniden des Typus RMX , die bei Anwendung eines Metallpaares von der jeweils positiveren Komponente des Metallpaares zur halogenfreien metallorganischen Verbindung R_2M reduziert werden. Hierzu liegt in der Si-Chemie eine Beobachtung von H. J. EMELEÚS, A. G. MADDOCK und C. REID ³⁾ vor. Sie untersuchten das Verhalten von H_3SiJ gegen Hg und vermuteten, daß sich dabei ein H_3SiHgJ gebildet habe. Jedoch ist darüber bis jetzt keine weitere Veröffentlichung erschienen.

Es war nun zu erwarten, daß bei Anwendung von Natriumamalga und der me_3Si -Gruppe anstelle der H_3Si -Gruppe entweder Hexamethyl-disilan Si_2me_6 entsteht - hier sollte die Stabilität gegenüber Na oder K wesentlich größer sein als bei Si_2H_6 - oder aber die Bildung einer Hg-Si-Verbindung erfolgt.

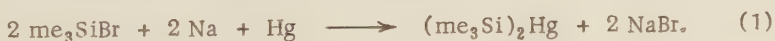
B. Beschreibung der Ergebnisse

I. Einwirkung von Natriumamalgam auf Trimethylbromsilan me_3SiBr

1. Vorversuch

Um das Verhalten von me_3SiBr gegenüber Hg/Na zu untersuchen, wurde in ähnlicher Weise verfahren, wie A. STOCK und Mitarbeiter bei den Untersuchungen über die Einwirkung von Hg/Na auf H_3SiCl ²⁾, H_2SiCl_2 ^{2,4)}, HSiCl_3 ⁵⁾ und SiCl_4 ⁵⁾ vorgegangen waren.

Da die Anwesenheit von Lösungsmitteln unter Umständen das Aufarbeiten der entstandenen Reaktionsprodukte kompliziert hätte, wurde der Versuch ohne Lösungsmittel angesetzt (S. 26). Für die Umsetzung wurde eine Ampulle nach Abb. 1 verwandt. Nach wenigen Stunden Schütteln auf der Schüttelmaschine bildete sich in der mit me_3SiBr und frisch bereitetem Hg/Na (0.6proz.) beschickten Ampulle ein schwarzer Schlamm, das Quecksilber emulgierte sich, und beim Stehenlassen sah die überstehende Lösung grünstichig-gelb aus. Diese Färbung verstärkte sich bei weiterem Schütteln. Nach Anbringen an die HV-Apparatur und Öffnen des Reaktionsgefäßes (Reaktionszeit 48 Stunden) wurde das Flüchtige abgezogen. Es stellte sich als unumgesetztes me_3SiBr heraus. Si_2me_6 war nicht entstanden, wie durch sorgfältiges Fraktionieren festgestellt wurde. Auf diese Weise war es also nicht möglich, Hexamethyldisilan zu gewinnen. Um letzte Reste des Flüchtigen aus dem Gefäß zu vertreiben, wurde mit einem Fön erwärmt. Dabei sublimierten stark lichtbrechende, schöne Kristalle von gelber Farbe hoch. Da bei diesem Versuch die Apparatur auf die Gewinnung bei Zimmertemperatur nichtflüchtiger Produkte noch nicht eingerichtet war, konnte diese Substanz zunächst nicht isoliert werden. Das Verhalten der Substanz an der Luft (Luftfeuchtigkeit) zeigte sich beim Abnehmen der Ampulle von der Apparatur. Dabei zersetzte sie sich sehr schnell unter Abscheidung von Quecksilber und Bildung einer Flüssigkeit von unangenehmem Geruch (Hexamethyldisiloxan). Das Freiwerden von Quecksilber zeigte, daß eine Si-Hg-Synthese eingetreten sein mußte. Es verhalten sich also offenbar die Methylsilyl-halogenide gegenüber Natriumamalgam ebenso wie die Alkylhalogenide (bei Gegenwart von Essigester), so daß in dem überraschenderweise gelb gefärbten Produkt eine Trimethylsilyl-quecksilber-Verbindung vorliegen mußte, gebildet nach der Gleichung



Das stellte sich in der Tat auch später heraus.

2. Das Bis(trimethylsilyl)-quecksilber $(\text{me}_3\text{Si})_2\text{Hg}$

a. Darstellung und Isolierung

Der Versuch, Hexamethyldisilan durch Dehalogenierung von me_3SiBr mit Hg/Na darzustellen, hatte gemäß Vorstehendem zu flüchtigen, gelben Kristallen geführt, die an der Luft (Luftfeuchtigkeit) unter Hg -Abscheidung zerfielen. Die Wiederholung des Versuches bestätigte das Auftreten der Kristalle unter den angegebenen Bedingungen.

Im Verlauf der weiteren Arbeiten wurde bei der Herstellung des $(\text{me}_3\text{Si})_2\text{Hg}$ das Halogen der Ausgangsmaterialien variiert (S. 27). Dabei wurde festgestellt, daß sich me_3SiCl viel schwerer, me_3SiI jedoch wesentlich leichter als me_3SiBr umsetzen läßt. Trimethyljodsilan wäre demnach das ideale Ausgangsmaterial; es hat nur den Nachteil, daß geringe Spuren Feuchtigkeit infolge Hydrolyse leicht HJ in Freiheit setzen und so binnen kurzem die Stock-Apparatur unbrauchbar werden kann, da das Quecksilber der Ventile leicht mit HJ bzw. J_2 reagiert. Aus diesem Grunde wurden für die weiteren Umsetzungen die Bromverbindungen angewendet.

Die Umsetzungen erfolgten bei Zimmertemperatur unter kräftigem Schütteln. Lösungsmittel wurden nicht verwendet, da sich das entstehende $(\text{me}_3\text{Si})_2\text{Hg}$ im Ausgangsmaterial me_3SiX gut löst. Die zeitliche Ausbeute läßt sich vermutlich bei Einsetzen von me_3SiI durch Anwenden eines Lösungsmittels noch steigern, da die Versuche jedesmal abgebrochen wurden, wenn das gesamte Reaktionsgut emulgiert erschien.

Da sich die Substanz ihrer Luftempfindlichkeit wegen einwandfrei nur im Hochvakuum, aber ihrer Schwerflüchtigkeit wegen nicht in einer Stock-Apparatur handhaben läßt, mußte erst eine Methode entwickelt werden, die es gestattete, mit ihr zu arbeiten. Die an der Stockschen Ampulle vorhandene Aufbrechkapillare wurde durch ein Zerschlagventil ersetzt. Des niedrigen Sublimationspunktes wegen (ca. 40°C) läßt sich die Verbindung leicht in einem Warmluftstrom transportieren. Das Umsetzungsgefäß wurde daher an ein Rohr angesetzt, das aus mehreren hintereinander geschalteten Röhrchen bestand, die über Abschmelzkapillaren miteinander verbunden waren (Abb. 1). Das System wurde an die HV-Apparatur angeschlossen und die Substanz mit einem Fön unter Pumpen mit der Hg -Pumpe in die einzelnen Röhrchen sublimiert, die dann abgeschmolzen wurden.

b. Thermolyse, Schmelzpunkt, Dampfdruck

Wurde beim Sublimieren des $(\text{me}_3\text{Si})_2\text{Hg}$ die Temperatur gesteigert, so konnte bei Abschalten der Vakuum-Pumpe eine Verringerung der Sublimations-

geschwindigkeit festgestellt werden. Dies mußte auf das Entstehen eines Fremdgases zurückgeführt werden. Daraufhin wurde das thermische Verhalten der Substanz untersucht (S. 28). Es wurde festgestellt, daß bei erhöhter Temperatur (70-160°C) die gelbe Farbe langsam verschwand und sich Quecksilbertröpfchen und eine im Vakuum flüchtige Substanz bildeten. Das $(\text{me}_3\text{Si})_2\text{Hg}$ ist somit stabiler als die entsprechende Kohlenstoffverbindung, das tert.-Butylquecksilber $(\text{me}_3\text{C})_2\text{Hg}$. Dieses zerfällt bereits bei 40°C in kurzer Zeit vollständig in Quecksilber, Isobutylen und Wasserstoff bzw. in Quecksilber, Isobutylen und Isobutan. Ein ähnlicher Zerfall hätte beim Silicium zu polymeren Silicoisobutylenen $(-\text{CH}_2-\text{Si}(\text{me}_2)-)_x$ führen müssen und nicht zu einem flüchtigen Produkt. Wenn aber eine flüchtige Substanz bei der thermischen Zersetzung entstand, konnte es sich nur um Hexamethyldisilan $(\text{me}_3\text{Si})_2$ handeln. Diese Zerfallsart beobachtet man auch bei solchen quecksilberorganischen Verbindungen, bei deren Zersetzung aus konstitutiven Gründen keine Doppelbindungen im abgespaltenen Kohlenwasserstoff-Rest aufzutreten vermögen, wie z.B. bei Diacetylquecksilber $\text{Hg}(\text{COCH}_3)_2$, wobei Diacetyl und Quecksilber entstehen. Die Untersuchung des Zersetzungsproduktes ergab aufgrund des Molekulargewichtes, der Dampfdruckmessung und des Schmelzpunktes, daß es sich dabei entsprechend der Zersetzungsgleichung (2) tatsächlich um Hexamethyldisilan handelte. (MG. gef. 145.7, ber. 146.3; der Schmelzpunkt lag bei 14.6°C, Lit.: 14.0-14.4°C).

Der Schmelzpunkt von $(\text{me}_3\text{Si})_2\text{Hg}$ wurde in einem abgeschlossenen, kleinen Rohr bestimmt, er lag bei 102-104°C.

Dampfdruckmessungen von $(\text{me}_3\text{Si})_2\text{Hg}$ erwiesen sich als undurchführbar (S. 29), der aufsteigende Teil der Kurve deckte sich nicht mit dem absteigenden Teil, als die Temperatur gesteigert wurde, um in einen besseren Meßbereich zu kommen. Die Druckzunahme beruhte sowohl auf einer Zersetzung als auch auf dem eigentlichen Dampfdruck der Substanz.

Die IR-Aufnahme von $(\text{me}_3\text{Si})_2\text{Hg}$ zeigte im CsBr-Bereich nur bei 318 cm^{-1} eine sehr starke Absorption, die als Si-Hg-Bande angesehen werden muß.

c. Formelbestimmung durch thermische Zersetzung

Die Formelbestimmung (S. 30) mußte sich über die thermische Zersetzung recht einfach gestalten lassen, die gemäß



abläuft. Die Zersetzungsprodukte Quecksilber und Hexamethyldisilan sind gewichtsmäßig leicht zu bestimmen, zumal kein nichtkondensierbares Gas festzustellen war. Es wurde ein Verhältnis $\text{Hg} : \text{me}_3\text{Si} = 1 : 1.81$ gefunden. Die Ab-

weichung vom theoretischen Wert 1 : 2 kann dahingehend gedeutet werden, daß beim Absublimieren des $(\text{me}_3\text{Si})_2\text{Hg}$ immer Hg aus dem Umsetzungsgefäß mitkondensiert, das sich zusammen mit der Substanz in den einzelnen Röhrchen niederschlägt, während zugleich durch unvermeidbare geringe Zersetzung von $(\text{me}_3\text{Si})_2\text{Hg}$ entstehendes $(\text{me}_3\text{Si})_2$ abgepumpt wird. Es muß somit immer ein etwas zu hoher Quecksilberwert gefunden werden.

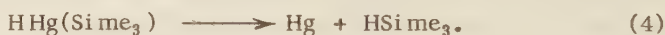
d. Verhalten gegen Chlorwasserstoff

Zur Bestätigung der Formel $(\text{me}_3\text{Si})_2\text{Hg}$ mußte eine weitere Analysenmethode gefunden werden. Es wurde zu diesem Zweck das Verhalten von $(\text{me}_3\text{Si})_2\text{Hg}$ gegen HCl geprüft (S. 31). Mit dieser Reaktion wurde zugleich die Umsetzungsregel erprobt, wonach bei einer doppelten Umsetzung jeweils eine Verbindung mit dem stärksten kovalenten Charakter neben einer mit dem stärksten elektrovalenten Charakter entsteht. Danach war zu erwarten, daß HgCl_2 und me_3SiH entstehen würden, da in der Verbindung $(\text{me}_3\text{Si})_2\text{Hg}$ das Hg positiver zu sein scheint als die Trimethylsilylgruppe.

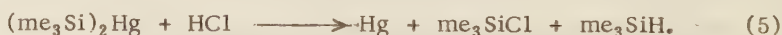
Bei der Umsetzung reagierte HCl-Gas in der Tat mit der festen Substanz. Es entstanden aber wider Erwarten Quecksilber und zwei flüchtige Substanzen, die sich als me_3SiCl und me_3SiH identifizieren ließen. Deshalb ist anzunehmen, daß HgCl_2 weniger polar ist als me_3SiCl . Die Reaktion wäre demnach folgendermaßen zu formulieren. In der ersten Stufe entsteht gemäß



die Verbindung $\text{HHg}(\text{Si me}_3)$; diese zerfällt dann nach



Die Gesamtgleichung lautet



Tatsächlich ergab sich, daß me_3SiH mit HgCl_2 spielend gemäß $\text{HgCl}_2 + \text{me}_3\text{SiH} \longrightarrow \text{Hg} + \text{me}_3\text{SiCl} + \text{HCl}$ zu me_3SiCl , HCl und Hg reagiert, so daß sicher anzunehmen ist, daß sich nicht gemäß



me_3SiH neben $(\text{me}_3\text{Si})\text{HgCl}$ bildet, sondern daß das Cl des HCl sofort an die me_3Si -Gruppe tritt.

Trimethylchlorsilan und Trimethylsilan entstehen in äquimolaren Mengen; es kann so aus der Gewichtsbestimmung der Reaktionsprodukte und aus dem Gewicht der eingesetzten Menge an $(\text{me}_3\text{Si})_2\text{Hg}$ die Analyse gut durchgeführt werden.

Aus dem Verbrauch an HCl läßt sich dabei auf die tatsächliche Menge an eingesetztem $(\text{me}_3\text{Si})_2\text{Hg}$ rückschließen, da alle Proben freies Hg enthielten und beim Einsublimieren in das Umsetzungsgefäß immer geringe Zersetzung erfolgte. Die verbrauchte Menge an HCl stimmte mit den entstandenen Mengen der Zersetzungsprodukte gut überein (S. 33).

e. Bestimmung des Molekulargewichtes

Die gute Löslichkeit von $(\text{me}_3\text{Si})_2\text{Hg}$ in Äther wurde für die Molekulargewichtsbestimmung herangezogen (S. 33). Das Molekulargewicht wurde mittels der Dampfdruckerniedrigung bestimmt. Das erwies sich schon aus apparativen Gegebenheiten als zweckmäßig, da die Apparatur mit einem Tensionsmeßrohr mit Steckventil versehen war (Abb. 2). Die Ablesung der Quecksilbermenisken erfolgte mit einem Kathetometer. Der gefundene Wert lag bei 341,5, der berechnete Wert für $(\text{me}_3\text{Si})_2\text{Hg}$ liegt bei 346,87. An dem gefundenen Wert von 341,5 ist allerdings noch eine Korrektur anzubringen. Dieser Wert wurde nämlich ohne Berücksichtigung der beim Einsublimieren erfolgenden Zersetzung und des vorhandenen freien Quecksilbers gefunden. Der genaue Wert der Einwaage wurde durch Umsetzung mit HCl ermittelt. Dabei wurde die verbrauchte Menge an HCl und über das Mischmolekulargewicht der beiden Komponenten me_3SiH und me_3SiCl die eingesetzte Menge an $(\text{me}_3\text{Si})_2\text{Hg}$ bestimmt. Es ergab sich so ein Molekulargewicht von 324,2, das ist eine Abweichung vom berechneten Wert von 6.5%.

f. Verhalten einer ätherischen Lösung von $(\text{me}_3\text{Si})_2\text{Hg}$ gegen Licht

Im Zusammenhang mit der Molekulargewichtsbestimmung wurde festgestellt, daß die Substanz lichtempfindlich ist. Es wurde daher zunächst geprüft, ob das Verschwinden der gelben Farbe der ätherischen Lösung auf einer Ätherspaltung beruhe (S. 35). Es dauerte mehrere Tage, bis eine Lösung von $(\text{me}_3\text{Si})_2\text{Hg}$ in Äther völlig entfärbt worden war. Da der vorher mit LiAlH_4 getrocknete Äther vollständig zurückgewonnen werden konnte und als Zersetzungsprodukte lediglich Hg und $(\text{me}_3\text{Si})_2$ festgestellt wurden, muß angenommen werden, daß die Spaltung nicht durch den Äther, sondern durch Lichteinwirkung hervorgerufen wird.

g. Lösungsmittel für $(\text{me}_3\text{Si})_2\text{Hg}$

$(\text{me}_3\text{Si})_2\text{Hg}$ löst sich sehr gut in me_3SiCl , me_3SiBr und me_3SiI , sowie in seinem Zersetzungsprodukt $(\text{me}_3\text{Si})_2$. Außerdem löst es sich gut in Diäthyläther, Tetrahydrofuran, Benzol, n-Hexan und Schwefelkohlenstoff.

II. Einwirkung von Natriumamalgam auf Dimethylmonobromsilan me_2HSiBr

Die Behandlung von Trimethylbromsilan mit Natriumamalgam hatte gemäß Vorstehendem ausschließlich Bis(trimethylsilyl)-quecksilber, eine erste Verbindung mit direkter Si-Hg-Bindung, ergeben:



Die Thermolyse ebenso wie die Photolyse dieser Verbindung lieferten Hexamethyldisilan gemäß



Damit ist eine neue Methode der Si-Si-Synthese gegeben. Es ist anzunehmen, daß man durch Variation der Liganden R am Si-Atom (etwa R = Phenyl, Äthyl oder Vinyl) Verbindungen des Typus $(\text{R}_3\text{Si})_2$ in beliebiger Anzahl herstellen könnte. Jedoch hätte eine Ausdehnung der Untersuchungen in dieser Richtung keinen weiteren wesentlichen Gesichtspunkt zur Chemie des Siliciums beige-steuert.

Nun ergab nach Untersuchungen von A. STOCK und C. SOMIESKI ²⁾ Monochlorsilan H_3SiCl bei der Behandlung mit Natriumamalgam weder das von ihnen erwartete $(\text{H}_3\text{Si})_2$ noch $(\text{H}_3\text{Si})_2\text{Hg}$, das in Analogie zu Gleichung (1) hätte entstehen können, sondern SiH_4 und nichtflüchtige Verbindungen der Zusammensetzung $(\text{SiH}_{1,0-1,5})_x$. Dieses Ergebnis ließ sie vermuten, daß $(\text{H}_3\text{Si})_2$ bei Gegenwart von Hg/Na oder K in eben dieser Weise reagiert. Das fanden sie auch bestätigt, denn bei dem entsprechenden Versuch entstanden tatsächlich die Disproportionierungsprodukte SiH_4 und $(\text{SiH}_{1,0-1,5})_x$. Für diesen Reaktionsverlauf konnten sie allerdings keine Erklärung geben.

Es schien daher von besonderem Interesse, das Verhalten der wasserstoffhaltigen Verbindungen Dimethylmonobromsilan me_2HSiBr und Monomethylmonobromsilan meH_2SiBr gegen Hg/Na zu untersuchen. Dies konnte vielleicht zur Aufklärung dieser prinzipiell wichtigen Reaktionen beitragen. Ferner sollte aus derartigen Umsetzungen zu entnehmen sein, inwieweit Methylgruppen me am Si stabilisierend auf die Si-H-Bindung und damit hemmend auf die Disproportionierungsneigung wirken.

Aufgrund der eigenen Ergebnisse nach (1) sollte bei Anwendung der me_2SiH -Gruppe gemäß



ausschließlich Bis(dimethylsilyl)-quecksilber $(\text{me}_2\text{HSi})_2\text{Hg}$ entstehen. Daraus sollte bei gleicher oder auch geringerer thermischer Stabilität als der des Bis(trimethylsilyl)-quecksilbers $(\text{me}_3\text{Si})_2\text{Hg}$ das bisher noch unbekannte Tetramethyldisilan $(\text{me}_2\text{HSi})_2$ entstehen:



Anders sollte jedoch das Ergebnis aussehen, legte man die von A. STOCK und C. SOMIESKI am Beispiel von H_3SiCl gemachte Beobachtung zu Grunde. Danach sollten me_2SiH_2 und $(\text{meSi})_x$ entstehen, bzw., da man annehmen kann, daß $(\text{SiH}_{1,0-1,5})_x$ über SiH_2 durch Disproportionierung entsteht, me_2SiH_2 und $(\text{me}_2\text{Si})_x$. Bei einem solchen Siliciumdimethyl $(\text{me}_2\text{Si})_x$ war nicht anzunehmen, daß es besondere Disproportionierungstendenz besitzt, zumal schon Produkte dieser Grundformel wiederholt dargestellt worden sind.

Die Durchführung dieses Programmes machte die Darstellung der bis dahin noch unbekannten Verbindungen me_2HSiBr und meH_2SiBr erforderlich. Beide Substanzen wurden in der vorangegangenen Diplomarbeit durch partielle Bromierung der entsprechenden Methylsilane me_2SiH_2 bzw. meSiH_3 mit Bromwasserstoff bei Gegenwart von AlBr_3 hergestellt ⁶⁾.

1. Darstellung der Si-Hg-Verbindung

Ein Vorversuch, der in genau der gleichen Weise durchgeführt wurde, wie beim me_3SiBr beschrieben (S. 3), zeigte den gleichen äußeren Verlauf (S. 35). Nach wenigen Stunden Schütteln von me_2HSiBr mit Hg/Na zeigte das Auftreten des schwarzen Schlammes und die gelbe Färbung der überstehenden Lösung, daß Reaktion eingetreten war. Die Färbung ließ den Schluß zu, daß sich eine Si-Hg-Verbindung gebildet hatte.

Während die Abtrennung von Bis(trimethylsilyl)-quecksilber vom überschüssigen Hg und gebildeten NaBr durch HV-Sublimation bei ca. 40°C direkt aus dem Umsetzungsgefäß gelang, versagte dieses einfache Verfahren bei der vorliegenden Si-Hg-Verbindung. Durch Sublimation ließ sich kein $(\text{me}_2\text{HSi})_2\text{Hg}$ isolieren, obwohl auf Grund des niedrigeren Molekulargewichtes im Vergleich zu $(\text{me}_3\text{Si})_2\text{Hg}$ eine erhöhte Flüchtigkeit zu erwarten gewesen wäre. Außerdem zeigte die Si-Hg-Verbindung eine außerordentliche Lichtempfindlichkeit. Dabei trat Zerfall unter Hg -Abscheidung ein. Dies machte erforderlich, alle Operationen nach Möglichkeit unter Lichtausschluß vorzunehmen. Im Dunkeln war die Hg-Verbindung weitgehend stabil. Es muß sogar angenommen werden, daß beim ersten Versuch die Bildung der Si-Hg-Verbindung überhaupt nur deshalb festgestellt werden konnte, weil der aus NaBr und feinverteiltem Hg bestehende

schwarze Schlamm die Lichteinwirkung und damit die Zersetzung verhindert hatte.

Aufgrund dieser Erfahrungen mußte eine andere Methode zur Isolierung entwickelt werden. Da sich gezeigt hatte, daß der nicht sublimierbare gelbe Rückstand in Hexan gut löslich ist - Äther oder Benzol lassen sich ebenfalls verwenden - wurde die Gewinnung auf einen Lösevorgang umgestellt (S. 35, 41, 48). Zu diesem Zweck wurde das Umsetzungsgefäß mit einer Glasfritte versehen (Abb. 3). Nach dem Schütteln wurde an das Zerschlagventil ein Aufnahmegefäß angesetzt (Abb. 4), in das nach Abziehen der flüchtigen Reaktionsprodukte (Aufarbeitung s. Abschnitt 3) Hexan einkondensiert wurde. Durch Kondensieren des Lösungsmittels in das Umsetzungsgefäß, Filtrieren der Lösung durch die Fritte und Rückkondensieren des Lösungsmittels konnte nach mehrmaligem Extrahieren des Umsetzungsgutes der lösliche Anteil auf diese Weise isoliert werden. Obwohl dieses Verfahren sehr unständlich und zeitaubend war, wurde keine andere Möglichkeit für die Gewinnung der Si-Hg-Verbindung gesehen.

Die Hexanlösung hatte ein gelbes Aussehen, während der beim Abziehen des Hexans hinterbleibende lösungsmittelfreie Rückstand orange-gelb gefärbt war. Es handelte sich dabei um ein hochviskoses Öl.

2. Sublimationsversuche an dem nichtflüchtigen Reaktionsprodukt

Die mit dem gelben Öl durchgeführten Sublimationsversuche (S. 42), bei denen vor allem Wert auf einen kurzen Sublimationsweg gelegt wurde, ergaben, daß bei 50°C gelb gefärbte Kristalle in der mit Trockeneis gekühlten Zone auftraten. Die Versuche dauerten jeweils mehrere Stunden, doch war die Ausbeute minimal; der größte Teil der Si-Hg-Verbindung blieb zurück. Dies war aufgrund der Färbung des Rückstandes ohne weiteres festzustellen.

Dieses Ergebnis deutete darauf hin, daß einmal die vorliegende Si-Hg-Verbindung eine gewisse thermische Stabilität besitzt, und daß es sich zum anderen bei dem Öl nicht um eine einheitliche Verbindung handeln konnte, sondern daß Si-Hg-Verbindungen verschiedener Molekülgröße vorliegen mußten, die sich durch ihre Flüchtigkeit bei 50°C unterschieden.

Außerdem ließ sich vermuten, daß in dem nichtflüchtigen Material auch Hg-freie Umwandlungsprodukte enthalten waren, da die Si-Hg-Verbindungen sehr lichtempfindlich sind und trotz aller Vorsichtsmaßnahmen der Zutritt von Licht nicht gänzlich auszuschließen war, so daß mit einer teilweisen Zersetzung der Si-Hg-Verbindungen unter Hg-Austritt gerechnet werden konnte.

3. Aufarbeitung der flüchtigen Reaktionsprodukte

Die Aufarbeitung der nach dem Schütteln von me_2HSiBr mit Hg/Na aus dem Umsetzungsgefäß abgezogenen flüchtigen Reaktionsprodukte erfolgte durch isotherme Destillation und fraktionierte Kondensation (S. 37, 42, 48). Dabei wurde Dimethylsilan me_2SiH_2 in einer erheblichen Menge gefunden. In dem me_2SiH_2 war der Hauptteil des Wasserstoffs enthalten, der in Form von me_2HSiBr in die Reaktion eingesetzt wurde. Bei Versuch 1 (S. 35 ff.) wurden 78.6% der eingesetzten Wasserstoff-Menge in Form von me_2SiH_2 gefunden, bei Versuch 2 (S. 41 ff.) waren es 80.9%, bei Versuch 3 (S. 48 ff.) 52.2%. Daneben wurden noch andere Methyl-Silicium-Wasserstoff-Verbindungen (s. unten) isoliert, die zusammen mit dem me_2SiH_2 die Wasserstoff-Bilanz der Reaktion bis auf eine geringe Differenz ausglich. Bei Versuch 1 wurden 7.24 mVal Wasserstoff in Form von me_2HSiBr eingesetzt, 7.18 mVal wurden in den flüchtigen Produkten gefunden; bei Versuch 2 wurden 7.18 mVal eingesetzt, 7.08 mVal wurden gefunden, die Werte für Versuch 3 lagen bei 6.32 mVal eingesetzt und 6.18 mVal gefunden.

Folgende Verbindungen wurden gewonnen, von denen bisher lediglich das me_2SiH_2 bekannt war:

1.) Dimethylsilan me_2SiH_2 . MG. gef. 60.4; ber. 60.17. Die Tension bei -78°C betrug 29.5 Torr.

2.) Tetramethyldisilan $\text{me}_2\text{HSi-SiHme}_2$ MG. gef. 118.2; ber. 118.3. Die 0° -Tension betrug 21.8 Torr, der Schmelzpunkt lag bei -92 bis -93°C . Die Dampfdruckkurve wurde für den Bereich von 16.8° - 45.2°C aufgenommen, die daraus berechnete Gleichung lautet: $\log p = -1685.0/T + 7.5508$. Der daraus extrapolierte Siedepunkt liegt bei 187.6°C . Die IR-Aufnahme zeigt die zu erwartenden Banden (s. Tabelle, S. 70).

3.) Hexamethyltrisilan $\text{me}_2\text{HSi-me}_2\text{Si-SiHme}_2$ MG. gef. 167.8; ber. 176.5. Die 0° -Tension lag bei 2.2 Torr, der Schmelzpunkt bei -68 bis -69°C . Die Dampfdruckkurve wurde im Bereich 16.0° - 65.8°C aufgenommen (S. 51). Die IR-Aufnahme zeigt die entsprechenden Banden (siehe Tabelle, S. 70).

4.) Oktamethyltetrasilan $\text{me}_2\text{HSi-(me}_2\text{Si)}_2\text{-SiHme}_2$. MG. gef. 227.8; ber. 234.6. Eine Tension bei 0°C war nicht mehr feststellbar, der Schmelzpunkt konnte nicht bestimmt werden, da diese Substanz glasig erstarrte und beim Abkühlen nicht mehr kristallisierte. Die IR-Aufnahme zeigte die zu erwartenden Banden (siehe Tabelle, S. 70).

Allen diesen Verbindungen ist gemeinsam, daß sie bei Gegenwart von Luft rauchen und dabei Zersetzung erleiden. Die Bruttoformel für die Verbindungen dieser Reihe kann man wie folgt wiedergeben: $\text{me}_{2n}\text{Si}_n\text{H}_2$, wobei die Glieder

$n = 1-4$ flüchtig sind. Jedoch gibt diese Formel nicht den vollen Sachverhalt wieder, da sie nicht aussagt, daß der Wasserstoff (vgl. den folgenden Abschnitt) endständig ist, entsprechend einer Strukturformel $H(SiMe_2)_nH$.

4. Versuch einer Deutung der Reaktion von Me_2HSiBr mit Hg/Na

Das bei der Umsetzung von Me_2HSiBr mit Hg/Na durch Extraktion mit Hexan gewonnene gelbe Öl ergab bei den Sublimationsversuchen, die zu definierten Verbindungen führen sollten, daß es sich nicht um eine einheitliche Substanz handeln konnte, sondern daß mehrere Si-Hg-Verbindungen vorliegen mußten. Dies ist aus der Tatsache zu schließen, daß nur ein geringer Teil flüchtig war (vgl. S. 10). Desgleichen mußten wohl auch noch nichtflüchtige Zersetzungsprodukte dieser Verbindungen in dem Öl vorliegen.

Die Bilanz der flüchtigen Methyl-Silicium-Wasserstoff-Verbindungen ergab, daß in dem Öl nur noch geringe Mengen des mit dem Me_2HSiBr eingeführten Wasserstoffs enthalten sein konnten. Das läßt den Schluß zu, daß bei Anwesenheit von Hg/Na bei dieser Reaktion eine Veränderung am Silylrest Me_2HSi erfolgt sein muß. Um diese Tatsache zu verstehen, wurde folgendes Reaktionsschema aufgestellt:

Primär entsteht aus Me_2HSiBr und Hg/Na gemäß Gleichung (3) $(Me_2HSi)_2Hg$. Für diese Verbindung bestehen zwei Zerfallsmöglichkeiten,

1.) nach Gleichung (4) unter Bildung von Quecksilber und Tetramethyldisilan $(Me_2HSi)_2$:



2.) durch Abspaltung von Me_2SiH_2 nach



wobei gleichzeitig ein Quecksilbersilylen Me_2SiHg wechselnder Molekulargröße $(Me_2SiHg)_n$ entsteht. Bei dem sublimierbaren Anteil handelt es sich offensichtlich um das Dimere $(Me_2SiHg)_2$.

3.) Der Zerfall des "Dimethylsilylen-quecksilbers" $(Me_2SiHg)_n$ liefert Hg und monomeres Siliciumdimethyl als primäres Produkt:



Das Auftreten dieses Siliciumdimethyls Me_2Si ist verantwortlich für die Bildung der höheren Methyl-Silicium-Wasserstoff-Verbindungen. Es reagiert, so-

weit es sich nicht zu $(\text{me}_2\text{Si})_n$ polymerisiert, mit dem vorhandenen $(\text{me}_2\text{HSi})_2\text{Hg}$ nach Art einer Ziegler-Synthese gemäß



Der spontane Zerfall dieser Verbindungen liefert dann bei $x = 1$ das flüchtige 1.1.2.2.3.3-Hexamethyltrisilan, bei $x = 2$ das 1.1.2.2.3.3.4.4-Oktamethyltetrasilan. Die höheren nichtflüchtigen Verbindungen dieser Reihe für $x = 3$ und höher werden in dem Öl vermutet. Dieser Reaktionsschritt ist somit eine gelenkte Si-Si-Synthese mit intermediärem me_2Si , die zu geradkettigen Verbindungen $\text{H}(\text{Sime}_2)_n\text{H}$ führen muß.

Andererseits ist auch denkbar, daß Monosiliciumdimethyl mit "Dimethylsilylen-quecksilber" zu Verbindungen zusammenzutreten vermag, die mehr als 1 me_2Si auf ein Hg enthalten. Ein Zerfall derartiger Verbindungen führt ebenfalls zu Polymerisationsprodukten $(\text{me}_2\text{Si})_n$.

5. Die Si-Hg-Verbindungen

Nach diesem Reaktionsschema bestand das gelbe Öl, das durch Auswaschen mit Hexan gewonnen wurde (Abschnitt 1), aus höheren Si-Hg-Verbindungen der Zusammensetzung $(\text{me}_2\text{SiHg})_n$ und $[(\text{me}_2\text{Si})_n\text{Hg}]_m$. Diese Si-Hg-Verbindungen, die zum größten Teil nicht flüchtig sind, ließen sich nicht identifizieren. Bei dem bei 50°C sublimierbaren Anteil kann es sich nur um ein Produkt der Zusammensetzung $(\text{me}_2\text{SiHg})_2$ handeln, denn nur dieses wäre aufgrund seines Molekulargewichtes bei dieser Temperatur flüchtig. Wäre dieses Silylen-quecksilber $(\text{me}_2\text{SiHg})_2$ in dem gelben Öl die einzige Si-Hg-Verbindung, hätte sie sich praktisch vollständig durch Sublimation isolieren lassen müssen, was nicht der Fall war.

6. Verhalten der Si-Hg-Verbindungen gegenüber Chlorwasserstoff

Diese Auffassung wird auch gestützt durch das Verhalten des gelben Öls gegen HCl (S. 47). In Analogie zu Bis(trimethylsilyl)-quecksilber hätte die Einwirkung von Chlorwasserstoff entsprechende Produkte geben müssen, also bei $(\text{me}_2\text{SiHg})_n$ nur das Dimethylmonochlorsilan me_2HSiCl . Die Reaktion von HCl mit dem gelben Öl erfolgte spontan unter Entfärbung und Hg-Abscheidung, es konnte auch ein geringer Verbrauch an HCl festgestellt werden ($0,023 \text{ mmol HCl}$ -Verbrauch). Es entstanden jedoch dabei nur geringe Spuren einer flüchtigen Verbindung, die für eine Identifizierung nicht ausreichten. Dieses Ergebnis spricht für das Vorliegen höherer Si-Hg-Verbindungen.

7. Zersetzung der Si-Hg-Verbindungen

Für das Vorliegen höherer Si-Hg-Verbindungen im gelben Öl sprechen auch die thermolytischen und photolytischen Zerfallsreaktionen (S. 38). Beide erfolgen unter Hg-Abscheidung und Bildung einer farblosen, trüben, hochviskosen Masse (S. 38). Flüchtige Produkte konnten nicht festgestellt werden. Die farblose Substanz, $(\text{me}_2\text{Si})_n$, war in Hexan, Benzol und Äther löslich. Bei 60°C begann sie zu schmelzen, bei 90°C war ein Destilliereffekt feststellbar, bei 105°C war die Substanz klar und leichtflüssig.

8. Bromierung des Zersetzungsproduktes

Für die Bromierung (S. 40, 45, 52) wurde die Hexanlösung einer durch thermische Zersetzung bei 60°C erhaltenen Probe durch eine Glasfritte (zur Beseitigung des ausgeschiedenen Hg) in ein Reaktionsgefäß gegossen. Nach Abziehen des Lösungsmittels wurde zu der Substanz Brom im Überschuß zukondensiert. Das Auftauen mußte langsam erfolgen, da bei schnellem Erwärmen die Reaktion explosionsartig unter Feuererscheinungen einsetzte (siehe Versuch 1). Nach beendeter Reaktion wurde das überschüssige Brom mit Hg beseitigt. Die Hauptmenge des bromierten Produktes war nichtflüchtig, sie wurde nicht weiter untersucht. Unter den flüchtigen Produkten wurde zu einem geringen Teil Dimethyldibromsilan me_2SiBr_2 gefunden. (MG. gef. 208.8; ber. 217.99. Die 0° -Tension betrug 7.9 Torr.) Die bei der Umsetzung auftretenden geringen Mengen Bromwasserstoff stammen von höheren, nichtflüchtigen Silanen (wahrscheinlich $\text{me}_2\text{HSi}-(\text{me}_2\text{Si})_x-\text{SiHme}_2$) her. Damit wird die Übereinstimmung des in Form von me_2HSiBr in die Reaktion investierten Wasserstoffs mit dem Wasserstoffwert der flüchtigen Produkte erst vervollständigt (z.B. Versuch 2: Eingesetzter Wasserstoff: 7.18 mVal. Gefunden: 7.16 mVal, und zwar in flüchtigen Produkten 7.08 mVal, in Form von HBr 0.08 mVal).

9. Über eine Reaktion von me_2HSiBr mit Hg/Na, bei der keine Si-Hg-Verbindungen faßbar waren

In diesem Zusammenhang ist zu erwähnen, daß nicht in jedem Fall das Auftreten des gelben Öls beobachtet werden konnte. (Versuch 3, S. 48 ff.). Die Ursache hierfür scheint in der Konzentration des Natriumamalgams zu liegen, denn immer dann, wenn ein ca. einprozentiges Amalgam verwendet wurde, konnte festgestellt werden, daß das Reaktionsgemisch im Umsetzungsgefäß fest wurde. Dabei blieb auch das Auftreten der gelben Farbe aus.

In den flüchtigen Verbindungen (S. 48) unterscheiden sich diese Reaktionen nicht von denjenigen, bei denen die Si-Hg-Verbindungen auftreten, nur daß die

höheren Methylsilane hier in größerer Menge vorliegen. Bei dem nichtflüchtigen Material handelt es sich nach Auflösen in Hexan und Abdestillieren des Lösungsmittels um eine farblose, klare, ölige Flüssigkeit, die nach der me-, H- und Si-Bilanz neben $(\text{me}_2\text{Si})_n$ noch geringe Mengen höherer Methylsilane $\text{me}_2\text{HSi}-(\text{me}_2\text{Si})_x-\text{SiHme}_2$ enthielt.

10. Tetramethyldibromdisilan $\text{me}_4\text{Si}_2\text{Br}_2$

Die Bromierung (S. 51) der höheren Methylsilane $\text{Si}_n\text{me}_{2n}\text{H}_2$ und $\text{Si}_n\text{me}_{2n}$ im nichtflüchtigen Öl lieferte neben HBr und me_2SiBr_2 Tetramethyldibromdisilan $\text{me}_4\text{Si}_2\text{Br}_2$. Dieser Tatsache kommt insofern Bedeutung zu, da sie zeigt, daß Si-Si-Verbindungen durch Brom nur schwer gespalten werden, wenn am benachbarten Si-Atom Brom steht. Demgegenüber wird die Si-Si-Bindung im niedermolekularen Si_2me_6 durch Brom glatt gespalten.

Das erstmals dargestellte Tetramethyl-dibrom-disilan $\text{me}_2\text{BrSi-SiBrme}_2$ ist eine farblose, kristalline, bei Zimmertemperatur im HV flüchtige Substanz. Der Schmelzpunkt liegt bei $57-58^\circ\text{C}$. MG. gef. 269.0 ; ber. 276.1 . Die Dampfdruckkurve wurde aufgenommen. Die Substanz wurde hydrolysiert, über den gebildeten Bromwasserstoff wurde der Bromwert bestimmt. Gefunden wurden 0.209 mMol HBr, berechnet auf die Einwaage waren 0.236 mMol zu erwarten.

11. Ergebnis der Umsetzung von me_2HSiBr mit Hg/Na

Zwar lieferte die Umsetzung von me_2HSiBr mit Hg/Na nicht das erwartete $(\text{me}_2\text{HSi})_2\text{Hg}$, sondern nur Stoffe, die als Folgeprodukte dieser Verbindung und als Reaktionsprodukte aufgefaßt werden können. Es zeigte sich, daß Si-Hg-Verbindungen, die H und Hg am gleichen Si-Atom besitzen, nicht stabil sind, sondern disproportionieren. Damit würde die von A. STOCK untersuchte ²⁾ Reaktion von H_3SiCl mit Hg/Na so zu verstehen sein, daß primär auftretendes $(\text{H}_3\text{Si})_2\text{Hg}$ unter Abgabe von SiH_4 in H_2SiHg übergeht, das seinerseits in $\text{H}_2\text{Si} + \text{Hg}$ zerfällt. Andererseits sollte jedoch auch $(\text{SiH}_3)_2$ entstehen, da in der vorliegenden Reaktion das entsprechende Tetramethyldisilan $(\text{SiH}_3)_2$ gefunden wurde. Daraus geht hervor, daß gebildetes $\text{me}_2\text{HSi-SiHme}_2$ zum Unterschied von $\text{H}_3\text{Si-SiH}_3$ von Hg/Na nicht asymmetrisch gespalten wird. Die beiden Methylgruppen bewirken offensichtlich eine Stabilisierung der Si-Si-Bindung. Es sei hier schon vorweggenommen, daß dies bei der Anwendung von meH_2SiBr nicht mehr der Fall ist. Dort wird kein $\text{meH}_2\text{Si-SiH}_2\text{me}$ erhalten, diese Verbindung unterliegt also schon der Si-Si-Spaltung durch Amalgam.

Als Ergebnis von besonderer Bedeutung ist anzusehen, daß eine neue Methode gefunden wurde, die nicht nur die Darstellung von Di-, sondern auch von Tri-

und Tetrasilan-Derivaten gestattet. Diese dürften zum Aufbau beliebiger Gerüstsysteme aus Si-Atomen geeignet sein, da sie endständig H-Atome tragen, zum ändern aber durch CH_3 -Gruppen die Si-Si-Ketten etwa in gleicher Weise abschirmen, wie es H-Atome in der organischen Chemie tun. Dadurch bieten sich vielleicht der Siliciumchemie neue Aspekte.

III. Einwirkung von Natriumamalgam auf Dimethyldibromsilan me_2SiBr_2

Die Untersuchung der Umsetzungsprodukte von me_2HSiBr mit Hg/Na hatte ergeben, daß Verbindungen, die H und Hg am gleichen Si-Atom enthalten, disproportionieren. Dabei entstehen über "Dimethylsilylen-quecksilber" me_2SiHg polymere Si-Hg-Verbindungen, die beim Zerfall Hg und me_2Si -Polymerisationsprodukte liefern; außerdem entstehen Reaktionsprodukte des me_2Si mit intermediär auftretendem $(\text{me}_2\text{HSi})_2\text{Hg}$. Es war daher zu untersuchen, ob bei Anwendung von Ausgangssubstanzen, die nicht der Disproportionierung unterliegen, ebenfalls "Dimethylsilylen-quecksilber" me_2SiHg dargestellt werden könne. Für einen derartigen Versuch schien das Dimethyldibromsilan me_2SiBr_2 die geeignete Substanz zu sein. Es fiel im Laufe der Diplomarbeit ⁶⁾ bei der Darstellung von me_2HSiBr als Nebenprodukt an .

Obwohl die Si-Hg-Verbindungen, die aus me_2HSiBr und Hg/Na entstehen, nicht isoliert werden konnten, schien es doch durch Vergleich des Gesamtbildes der aus me_2SiBr_2 zu erwartenden Si-Hg-Verbindungen möglich zu sein, eine Aussage zu machen.

1. Darstellung der Si-Hg-Verbindungen

Die Durchführung der Umsetzung von me_2SiBr_2 mit Hg/Na (S. 54) erfolgte auf die gleiche Weise, wie beim me_2HSiBr beschrieben. Auch hier trat nach wenigen Stunden Schütteln die charakteristische Gelbfärbung ein, die auf das Entstehen von Si-Hg-Verbindungen schließen läßt. Gleichzeitig ergaben die Versuche, daß es auch bei dieser Reaktion unbedingt erforderlich ist, unter Lichtausschluß zu arbeiten, da die Lösung der Hg-Verbindung in überschüssigem me_2SiBr_2 am Licht schnell entfärbt wurde.

2. Aufarbeitung der flüchtigen Reaktionsprodukte

Ein Unterschied gegenüber der Reaktion von me_2HSiBr mit Hg/Na bestand hinsichtlich der flüchtigen Reaktionsprodukte (S. 54). Es wurden keine flüchtigen Methyl-Silicium-Verbindungen gefunden. Das abgezogene Material stellte sich aufgrund der in Form von Messungen der 0° -Tensionen durchgeführten Identitätsuntersuchung als unverbrauchtes me_2SiBr_2 heraus. Die gefundene 0° -Tension lag

zwischen 6.7 und 7.0 Torr. Die Bestimmung des Molekulargewichtes der letzten Fraktion - unter diesem Anteil wäre vor allem eine Methyl-Silicium-Verbindung zu erwarten gewesen - ergab ebenfalls, daß es sich nur um reines me_2SiBr_2 handeln konnte. (MG. gef. 221.4; ber. 217.99.) Von 1.5928 g me_2SiBr_2 setzten sich bei 2tägigem Schütteln mit 2 ml 0.6proz. Natriumamalgam (Überschuß) nur 0.2573 g me_2SiBr_2 , entsprechend 16.1%, um.

3. Nichtflüchtige Reaktionsprodukte

Die nichtflüchtigen Reaktionsprodukte wurden wiederum mit Hexan aus dem Umsetzungsgefäß extrahiert. Dieses Verfahren wurde schon bei me_2HSiBr beschrieben. Nach Abziehen des Lösungsmittels zeigte der Rückstand das gleiche Aussehen und die gleiche Farbe, wie es schon bei dem Produkt der me_2HSiBr -Umsetzung beobachtet wurde. Der Rückstand war orange-gelb gefärbt und hatte ölige Konsistenz. Er zeigte keine Neigung zur Kristallisation. Man wird wohl aufgrund der hier gemachten Erfahrungen annehmen dürfen, daß es sich bei dem Öl nicht um ein einheitliches Produkt, sondern um ein Gemisch verschieden hoch polymerisierter Verbindungen $(\text{me}_2\text{Si})_n$ handelte.

4. Sublimationsversuch an den Si-Hg-Verbindungen, Verhalten gegen Licht

Ein ähnliches Verhalten wie das bei der Umsetzung von me_2HSiBr mit Hg/Na erhaltene Öl zeigte das im vorliegenden Fall durch Auswaschen mit Hexan gewonnene Öl bei dem Versuch, durch Sublimation eventuell leichter flüchtige Si-Hg-Verbindungen zu isolieren (S. 55). Die praktische Durchführung erfolgte auf die schon beschriebene Weise (S. 10), um eine Vergleichbarkeit festzustellen. Unter ständigem Pumpen sublimierten bei 50°C gelbe Kristalle, jedoch blieb auch hier die Hauptmenge der Si-Hg-Verbindungen zurück. Da auch hier keine vollständige Abtrennung der Si-Hg-Verbindungen $(\text{me}_2\text{SiHg})_n$ von dem infolge Zersetzung offensichtlich ebenfalls vorliegenden Siliciumdimethyl $(\text{Sime}_2)_n$ erreicht werden konnte, wurden die Versuche eingestellt.

Wurden die durch die Sublimation gewonnenen Kristalle dem Tageslicht ausgesetzt, so zerfielen sie ebenfalls sofort unter Abscheidung von Hg und einer farblosen, wachsartigen Substanz. Der gleiche Effekt wurde bei der nicht sublimierbaren Hauptmenge beobachtet.

Es muß also angenommen werden, daß das vorliegende Öl die gleiche Substanz ist wie das Produkt der Umsetzung von Me_2SiHBr mit Hg/Na, nur daß hier verständlicherweise die höheren Methylsilane $(\text{me}_2\text{Si})_n\text{H}_2$ fehlen, die durch die Reaktion von me_2Si mit $(\text{me}_2\text{HSi})_2\text{Hg}$ entstehen (vgl. S. 13).

5. Reaktionsmechanismus

Der Reaktionsmechanismus der Einwirkung von Natriumamalgam auf Dimethyldibromsilan ergibt sich aufgrund der vorliegenden Ergebnisse in Analogie zu me_2HSiBr , nur ist er einfacher, da die Disproportionierung wie im letzteren Falle wegfällt. So bildet sich aus me_2SiBr_2 mit Hg/Na in erster Stufe (möglicherweise nach dem Reaktionsschema $2 \text{me}_2\text{SiBr}_2 + \text{Hg} \xrightarrow[-2 \text{NaBr}]{+2 \text{Na}} (\text{me}_2\text{SiBr})_2\text{Hg} \longrightarrow \text{me}_2\text{SiBr}_2 + \text{me}_2\text{SiHg}$) "Dimethylsilylen-quecksilber" me_2SiHg bzw. $(\text{me}_2\text{SiHg})_n$. Dieses liefert beim Zerfall monomeres Siliciumdimethyl me_2Si , das mit vorhandenem "Dimethylsilylen-quecksilber" me_2SiHg zu höheren Si-Hg-Verbindungen unter Bildung von $[(\text{me}_2\text{Si})_n\text{Hg}]_m$ zusammentritt, wobei $m = 2$ und höher sein kann. Außerdem kann das intermediär auftretende Mono-siliciumdimethyl me_2Si zu höheren me_2Si -Verbindungen $(\text{me}_2\text{Si})_n$ polymerisieren.

6. Verhalten der Si-Hg-Verbindungen gegen Chlorwasserstoff

Auch hier (vgl. S. 13) wurde das Verhalten der Si-Hg-Verbindungen gegen Chlorwasserstoff untersucht (S. 56). Die Reaktion erfolgte spontan unter Entfärbung des gelben Öls und unter Hg-Abscheidung. Bei der anschließenden Untersuchung auf flüchtige Produkte konnte wohl neben dem Chlorwasserstoff eine flüchtige Substanz abgezogen werden, wieder (vgl. S. 13) waren es nur Spuren, die nicht zu identifizieren waren. Es muß also auch hier angenommen werden, daß in dem Öl vornehmlich höhere Si-Hg-Verbindungen vorliegen. Der Verbrauch an HCl betrug bei dieser Umsetzung 0.157 mmol.

Bei der anschließenden Bromierung wurden 0.147 mmol HBr gefunden. Das entspricht der Wasserstoffmenge, die durch Zersetzung mit HCl in die Substanz eingeführt wurde. Die Differenz liegt offensichtlich in Form der geringen Menge flüchtiger Substanz vor, die sich nach der HCl -Reaktion zusammen mit überschüssigem Chlorwasserstoff abziehen ließ.

Eine Untersuchung der weiteren Bromierungsprodukte schien wenig aussichtsreich, da nach dieser Doppelreaktion kein exaktes Bild mehr über die tatsächlichen Verhältnisse zu gewinnen war.

7. Zersetzungsprodukt der Si-Hg-Verbindungen

Ein durch Lichteinwirkung erhaltenes Gemisch der farblosen Zersetzungsprodukte wurde 1 Tag lang auf 70°C erhitzt (S. 57). Es zeigte ähnliches Verhalten wie schon oben (S.13) beschrieben. Der Beginn des Schmelzens lag bei 70°C . Ein deutlicher Destilliereffekt war nicht feststellbar. Beim Abkühlen auf Zimmertemperatur zeigte die Substanz wieder das wachsartige trübe Aussehen.

Diese Erscheinung war deutlicher als bei dem vergleichsweise untersuchten Produkt der me_2HSiBr -Umsetzung. Dies ist offensichtlich auf das Fehlen der höheren Methylsilane zurückzuführen.

8. Bromierung des Zersetzungsproduktes

Ein durch Thermolyse erhaltenes farbloses Produkt wurde von mitentstandenen Quecksilber durch Lösen in Hexan und Filtrieren durch eine Glasfritte gereinigt. Nach Abziehen des Lösungsmittels erfolgte die Bromierung (S. 55). Die Praxis der Bromierung ist schon beschrieben worden (S. 14). Die Aufarbeitung, die nach Beseitigung des überschüssigen Broms mittels Hg erfolgte, ergab an flüchtigen Anteilen lediglich Dimethyldibromsilan me_2SiBr_2 , ein großer Teil der Produkte war nichtflüchtig. Bei dem angeführten Versuch wurden aus 67.4 mg me_2Si 66.9 mg me_2SiBr_2 gebildet, entsprechend einer Ausbeute von 26.4%. Die 0°-Tension betrug 6.9 Torr, das Molekulargewicht wurde zu 224.1 bestimmt, der berechnete Wert liegt bei 218.0.

9. Ergebnis der Umsetzung von me_2SiBr_2 mit Hg/Na

Die am me_2SiBr_2 gewonnenen Beobachtungen zeigen, daß es sich bei den Si-Hg-Verbindungen, die aus me_2HSiBr und Hg/Na hergestellt wurden, um Verbindungen handelt, die praktisch kein H mehr am Si-Atom tragen. Damit wird die angenommene Disproportionierung des Bis(dimethylsilyl)-quecksilbers $(\text{me}_2\text{HSi})_2\text{Hg}$ zu me_2SiH_2 und me_2SiHg bestätigt.

IV. Einwirkung von Natriumamalgam auf Monomethylmonobromsilan meH_2SiBr

Die Untersuchung der Produkte der Einwirkung von Natriumamalgam auf Dimethylmonobromsilan me_2HSiBr hatte zu dem Schluß geführt, daß eine Verbindung wie $(\text{me}_2\text{HSi})_2\text{Hg}$, die als Liganden Wasserstoff und Quecksilber am gleichen Si-Atom trägt, wohl intermediär auftreten kann, aber nicht beständig ist. Sie disproportionierte sich im vorliegenden Falle, soweit sie nicht in $(\text{me}_2\text{HSi})_2$ und Hg zerfiel, unter Abgabe von Hg spontan zu einer wasserstoff-freien Hg-Verbindung me_2SiHg und wasserstoff-haltigen, quecksilber-freien Silanen ($n = 1, 2, 3, 4$ usw.) $(\text{me}_2\text{Si})_n\text{H}_2$.

Um dieses Verhalten zu bestätigen, wurde auch meH_2SiBr mit Hg/Na umgesetzt. Außerdem galt diese Umsetzung natürlich der Frage, ob hier überhaupt noch Si-Hg-Verbindungen faßbar sein würden.

Aufgrund der bisher gemachten Erfahrungen sollten neben Zerfallsprodukten $(\text{meH}_2\text{Si})_2$, meSiH_3 und $(\text{meHSi})_n$ konsequenterweise die Hg-Verbindungen

$(\text{meSiH}_2)_2\text{Hg}$ und $(\text{meSiHHg})_n$ ($n = 2$), sowie gegebenenfalls höhere Methylsilane $\text{meH}_2\text{Si}-(\text{meHSi})_n-\text{SiH}_2\text{me}$ entstehen. Es ist verständlicherweise wenig sinnvoll, alle sich aus diesen etwaigen Substanzen ergebenden Kombinationsmöglichkeiten durchzukonjugieren, zumal auch noch die Möglichkeit einer Disproportionierung von meHSi in methylreichere und wasserstoffreichere Si-Verbindungen besteht.

Soviel läßt sich wohl sagen, daß bei einem Reaktionsgang ausschließlich in Richtung einer Disproportionierung von $(\text{meH}_2\text{Si})_2$ in meSiH_3 und meHSi 75% des in Form von meH_2SiBr eingeführten Wasserstoffs als meSiH_3 auftreten müßten.

Andererseits war zu hoffen, daß bei analogem Reaktionsmechanismus wie bei me_2HSiBr auch $\text{meH}_2\text{Si}-\text{SiH}_2\text{me}$ dargestellt werden könnte. Berücksichtigt man allerdings die asymmetrische Spaltung von Si_2H_6 durch Hg/Na , so war es fraglich, ob $\text{meH}_2\text{Si}-\text{SiH}_2\text{me}$ gegenüber Hg/Na Bestand haben würde wie etwa $\text{me}_2\text{HSi}-\text{SiHme}_2$.

1. Durchführung der Umsetzung

Die Behandlung von meH_2SiBr wurde zunächst unter den gleichen Vorsichtsmaßnahmen und in der gleichen Weise durchgeführt (S. 58), wie beim me_2HSiBr (S. 9) beschrieben. Das Schütteln wurde öfter unterbrochen, um die überstehende Lösung auf ihre Färbung hin zu untersuchen. Das Auftreten einer Gelbfärbung, die bisher als charakteristisch für das Vorhandensein von Si-Hg-Verbindungen zu werten ist, konnte nie festgestellt werden. Diejenigen Umsetzungen, die ohne Lichtschutz durchgeführt wurden, führten zu keinen anderen Produkten.

2. Aufarbeitung des Reaktionsgemisches

a. Flüchtige Produkte

Nach Beendigung des Schüttelns wurde alles Flüchtige in die HV-Apparatur abgezogen und dort aufgearbeitet (S. 58, 60, 61). Neben nicht umgesetztem meH_2SiBr , das möglichst quantitativ abzutrennen versucht wurde, fanden sich:

1.) Monomethylsilan meSiH_3 . Es wurde durch Bestimmung des Molekulargewichtes (gef. 48.1, ber. 46.15) und die Tension bei -78°C ($p = 244.2$ Torr) identifiziert.

Von dem in Form von meH_2SiBr in die Reaktion eingesetzten Wasserstoff wurde als meSiH_3 gefunden:

Versuch 1: 80.4% (eingesetzt: 23.08 mVal, gefunden: 18.51 mVal)

Versuch 2: 68.7% (eingesetzt: 25.16 mVal, gefunden: 17.28 mVal)

Versuch 3: 75.7% (eingesetzt: 21.52 mVal, gefunden: 16.29 mVal).

Dieses Ergebnis sprach (vgl. S. 20) für eine Disproportionierung von $(\text{meH}_2\text{Si})_2$ gemäß $(\text{meH}_2\text{Si})_2 \longrightarrow \text{meSiH}_3 + \text{meHSi}$ als Hauptreaktion.

2.) eine viskos kondensierende, aber bei Zimmertemperatur bewegliche Flüssigkeit in einer geringen Menge, die eine Tension bei 22.0°C von 6.2 Torr. zeigte. Beim Abkühlen mit flüssiger Luft erstarrte sie glasig. Die Dampfdruckkurve wurde für den Bereich von 23.2° - 122.5°C aufgenommen, die aufsteigend gemessenen Werte stimmten befriedigend mit den absteigend gemessenen Werten überein. Das Molekulargewicht im Dampfzustand ergab sich zu 219.3. Die IR-Aufnahme zeigte die für Si-H- und Si-me-Bindungen charakteristischen Banden. Über die Bromierung der Substanz vgl. S. 22. An die Luft gebracht, entzündete sie sich spontan. Nach längerem Aufbewahren zeigte sich, daß die Substanz sich verändert hatte: Ein Teil der vorher vollständig kondensierbaren Substanz war nicht mehr flüchtig, offenbar infolge Polymerisation.

Diese Verbindung war bei allen Umsetzungen zu finden mit Ausnahme einer Reaktion, bei der das Umsetzungsgut erst nach acht Tagen aufgearbeitet werden konnte. Dabei waren nur Spuren feststellbar (s. Versuch 1, S. 58).

3.) Dimethyldisilan $\text{meH}_2\text{Si-SiH}_2\text{me}$ und die höheren Vertreter der Reihe $\text{meH}_2\text{Si}-(\text{meSiH})_n-\text{SiH}_2\text{me}$ konnten nicht festgestellt werden. Offensichtlich erleiden diese Produkte, falls sie sich überhaupt bilden, bei Gegenwart von Hg/Na eine asymmetrische Spaltung zu meSiH_3 und meSiH .

b. Nichtflüchtige Produkte

Außer den flüchtigen Produkten, die abgezogen wurden, waren an nichtflüchtigen zu finden (S. 58, 60, 62):

1.) ein hexanlösliches Öl, das beim Abkühlen mit flüssiger Luft nicht kristallisierte, sondern glasig erstarrte. Es wurde von Hg und NaBr auf die gleiche Weise abgetrennt, wie schon im Falle der Isolierung der nichtflüchtigen, löslichen Produkte beim me_2HSiBr beschrieben. Die IR-Aufnahme zeigte Si-H- und Si-me-Banden. An die Luft gebracht, zersetzte es sich unter Rauchentwicklung, ohne sich zu entzünden.

2.) neben dem Quecksilber ein weißes Pulver, das sich zum größten Teil in Wasser löste (NaBr), geringe Mengen waren jedoch unlöslich. Es rauchte ein wenig an der Luft. Eine Probe dieses Pulvers, mit NaBr, zeigte Si-H- und Si-me-Banden. Weitere Untersuchungen wurden nicht vorgenommen.

3. Bromierung der Reaktionsprodukte

Für eine weitere Charakterisierung des flüchtigen wie des nichtflüchtigen, farblosen Produktes wurde die Bromierung durchgeführt. Die Umsetzungen mußten

nach Einkondensieren des Broms durch langsames Auftauen vorsichtig vorgenommen werden, da auch hier bei zu schneller Erwärmung die Reaktion explosionsartig ablief. Nach Beseitigung des überschüssigen Broms mit Quecksilber wurden die flüchtigen Produkte abgezogen und aufgearbeitet.

a. Bromierung des Flüchtigen

Es wurden 54.6 mg der flüchtigen Substanz mit Brom umgesetzt (S. 62). Folgende Produkte wurden gefunden:

1.) Bromwasserstoff: 39.6 mg = 0.49 mmol.

2.) geringe Mengen flüchtiger, bei Zimmertemperatur flüssiger Substanzen, die jedoch nicht identifiziert werden konnten.

3.) Tetrabromdimethyldisilan $\text{me}_2\text{Si}_2\text{Br}_4$

Diese Verbindung wurde auf diese Weise erstmals dargestellt. Es handelt sich hier um eine bei Zimmertemperatur im HV noch flüchtige, kristalline Substanz. Der Schmelzpunkt lag bei $92^\circ\text{--}93^\circ\text{C}$. Das Molekulargewicht wurde zu 430.0 bestimmt, der für me_2SiBr_4 berechnete Wert liegt bei 405.9. Über den durch Hydrolyse entwickelten Bromwasserstoff wurde der Bromgehalt dieser Verbindung bestimmt. 0.099 mmol Substanz wurden umgesetzt, dabei entwickelten sich 0.406 mmol HBr; $4 \cdot 0.099 = 0.396$ mmol HBr hätten gefunden werden müssen.

Das Gewicht der bei dieser Umsetzung gewonnenen Kristalle betrug 100.2 mg = 0.246 mmol, an HBr wurden 0.489 mmol gefunden. Das entspricht einem Verhältnis von HBr : $\text{me}_2\text{Si}_2\text{Br}_4 = 2 : 1$. Ein solches Molverhältnis ist bei der Bromierung einer Verbindung $(\text{meHSi})_n$ zu erwarten; $2 \text{ meHSi} + 3 \text{ Br}_2 \longrightarrow 2 \text{ HBr} + \text{me}_2\text{Si}_2\text{Br}_4$. Da bei der Bromierung, die durch langsames Anwärmen von -78°C bis zu Zimmertemperatur durchgeführt wurde, nur 40% des nach der Einwaage theoretisch möglichen 2 HBr/ $\text{me}_2\text{Si}_2\text{Br}_4$ -Gemisches entstanden, muß man annehmen, daß die Verbindung $(\text{meHSi})_n$ unter den angewandten Bromierungsbedingungen nur unvollständig angegriffen wird, sofern nicht statt der Verbindung $(\text{meHSi})_n$ ein wasserstoffärmeres Disproportionierungsprodukt vorlag.

4.) In dem Bromierungsgefäß hinterblieb ein nichtflüchtiger Rückstand. Die IR-Aufnahme dieses Produktes zeigte keine Banden für Si-H-Bindungen. Demnach ist anzunehmen, daß aller in dem eingesetzten flüchtigen Produkt enthaltene Wasserstoff nach der Reaktion mit Br_2 in Form von HBr vorlag.

b. Bromierung des Nichtflüchtigen

Die Durchführung der Bromierung des nichtflüchtigen, löslichen Öls erfolgte auf die gleiche Weise wie die des flüchtigen Produktes.

152.0 mg nichtflüchtigen Öls wurden bromiert (S. 63). Folgende Produkte wurden gefunden:

1.) Bromwasserstoff, 2.55 mMol. Daraus errechnet sich ein Äquivalentgewicht des Öls von 59.6, das höher als das von "meSiH" (44) liegt. Da die me-, H- und Si-Bilanz der Umsetzung von meH_2SiBr mit Hg/Na in allen Fällen für eine Zusammensetzung "meHSi" der neben meSiH_3 gebildeten Reaktionsprodukte sprach, ist auch hier die Annahme gerechtfertigt, daß die Verbindung $(\text{meHSi})_n$ (n hier größer als bei der zuvor beschriebenen flüchtigen Substanz) unter den angewandten Bromierungsbedingungen nur unvollständig (hier zu 73%) angegriffen wurde.

2.) geringe Mengen flüchtiger, bei Zimmertemperatur flüssiger Substanzen, die nicht identifiziert werden konnten.

3.) Tetrabromdimethyldisilan $\text{me}_2\text{Si}_2\text{Br}_4$. Bei der Bromierung des nichtflüchtigen Produktes entsteht also ebenfalls als Umsetzungsprodukt $\text{me}_2\text{Si}_2\text{Br}_4$, der Schmelzpunkt dieser Probe lag bei 92.6°C . Das Auftreten deutet daraufhin, daß in beiden Substanzen, der flüchtigen und nichtflüchtigen, die gleichen Strukturelemente vorliegen müssen.

4.) ein nichtflüchtiger, nichtkristalliner Rückstand, der im Bromierungsgefäß hinterblieb. Er wurde nicht weiter untersucht.

4. Ergebnis der Umsetzung von meH_2SiBr mit Hg/Na

Da bei der Reaktion von meH_2SiBr mit Hg/Na im Gegensatz zu me_2HSiBr keine höheren Silane der Reihe $\text{meH}_2\text{Si}-(\text{meSiH})_n-\text{SiH}_2\text{me}$ - bei me_2HSiBr wurden die Vertreter der Reihe $\text{me}_2\text{HSi}-(\text{me}_2\text{Si})_n-\text{SiHme}_2$ zum ersten Mal dargestellt - gefunden wurden, muß angenommen werden, daß die vorliegenden Si-Si-Bindungen durch Hg/Na gespalten werden. Offensichtlich ist der Einfluß nur einer Methylgruppe bei Gegenwart von H-Atomen am Si schon sehr gering.

Das Auftreten der flüchtigen Substanz und des nichtflüchtigen Öls lassen den Schluß zu, daß die Verbindung $(\text{meHSi})_n$ in verschiedenen hohen Polymerisationsgraden n auftreten kann. Möglicherweise spricht allerdings die Tatsache, daß gelegentlich mehr als 75% des Wasserstoffs in Form von meSiH_3 aufgefunden wurden (z.B. bei Versuch 1), dafür, daß sich meHSi unter Bildung von meSiH_3 und wasserstoffärmeren Produkten disproportionieren kann.

C. Beschreibung der Versuche

Allgemeines

1. Apparatur

Die Untersuchung der flüchtigen Substanzen wurde in einer Hochvakuum-apparatur (HV-Apparatur) nach A. STOCK ⁷⁾ durchgeführt. Da solche Apparaturen schon oft beschrieben worden sind ^{7,8)}, wird hier auf die selbstgebaute Apparatur nicht eingegangen. Die für das Arbeiten mit den bei Zimmertemperatur schwer- bzw. nichtflüchtigen, luftempfindlichen Substanzen jeweils verwendeten Sonder-apparaturen werden bei den entsprechenden Umsetzungen beschrieben.

2. Ausgangssubstanzen

a. Trimethylchlorsilan. Käufliches me_3SiCl wurde durch fraktionierte De-stillation gereinigt.

b. Trimethylbromsilan. me_3SiBr wurde nach L. KREUZBICHLER ⁹⁾ aus Hexamethyldisilazan (me_3Si)₂NH und HBr hergestellt.

c. Trimethyljodsilan. Die Darstellung von me_3SiI erfolgte nach L. KREUZ-BICHLER ⁹⁾ durch Reaktion von me_3SiH mit Jod.

d. Dimethylmonobromsilan. Die Darstellung von me_2HSiBr erfolgte durch partielle Bromierung von me_2SiH_2 mit HBr in Gegenwart von AlBr_3 bei Zimmer-temperatur (gemäß der Angaben der Diplomarbeit ⁶⁾). Auf diese Weise wurde diese Verbindung erstmals dargestellt. Die Abtrennung von dem gleichzeitig entstan- denen me_2SiBr_2 erfolgte durch isotherme Destillation bei 0°C. Es lassen sich so glatt und schnell größere Mengen von me_2HSiBr darstellen.

Molekulargewicht gef. 137,3, ber. 139,08. Schmelzpunkt -84°C. Dichte bei 0°C 1,35 g/cm³.

Die Dampfdruckkurve wurde für den Bereich +20,4° bis -29,2°C aufgenommen. Die Dampfdruckgleichung wurde berechnet;

$\log p = -1640,6/T + 7,8383$. Siedepunkt (extrapoliert) +57,7°C.

Verdampfungsenthalpie 7501,6 cal.

e. Dimethyldibromsilan. Als Nebenprodukt bei der Darstellung von me_2HSiBr fiel me_2SiBr_2 an ⁶⁾.

f. Monomethylmonobromsilan. Durch partielle Bromierung von meSiH_3 mit HBr am AlBr_3 -Kontakt bei Zimmertemperatur ließen sich gemäß den Angaben der Diplomarbeit ⁶⁾ größere Mengen meH_2SiBr einfach und schnell herstellen.

Molekulargewicht gef. 123, ber. 125,02. Die Dampfdruckgleichung, die aus den p-Werten bei -15,1°C und +2,0°C berechnet wurde, lautet:

$$\log p = -1486,6/T + 7,7200.$$

Siedepunkt (extrapoliert) $+32^{\circ}\text{C}$. E.V.A.EBSWORTH und H.J.EMELÉUS¹⁰⁾, die meH_2SiBr während der Zeit dieser Untersuchungen veröffentlichten, geben einen Siedepunkt von $+34^{\circ}\text{C}$ an.

I. Einwirkung von Natriumamalgam auf Trimethylbromsilan me_3SiBr

1. Vorversuch

Für die Umsetzung von me_3SiBr mit Hg/Na wurde eine ähnliche Ampulle verwendet, wie sie von A.STOCK und C.SOMIESKI²⁾ beschrieben wird. (vgl. Abb. 1, nur besaß das für den ersten Versuch verwendete Gefäß anstelle des hier angegebenen Zerschlagventils C eine Aufbrechkapillare). Das frisch bereitete Natriumamalgam (2 ml 0.5proz. = 5.9 mMol Na) wurde mittels eines langstieligen Trichters in das seitliche Ansatzrohr B gegossen. Das freie Ende A wurde

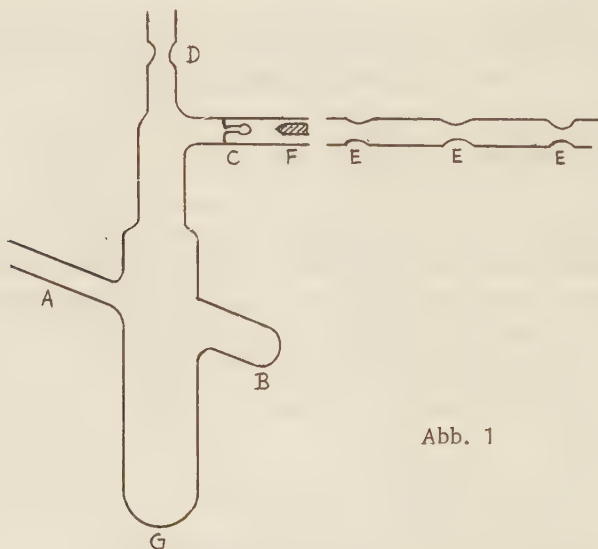


Abb. 1

dann abgeschmolzen und das Gefäß hochevakuiert. Hierauf wurden 0.710 g = 4.64 mMol me_3SiBr in G einkondensiert (Molverhältnis $\text{Na} : \text{Br} = 1 : 0.7$) und das Gefäß an der Abschmelzkapillare D von der Hochvakuumapparatur abgeschmolzen und auf die Schüttelmaschine gebracht. Nach etwa sechs- bis achtstündigem Schütteln bei Zimmertemperatur zeigte sich in der Ampulle ein schwarzer Schlamm, der von feinverteiltern Quecksilber und NaBr herstammte. Nach 48stündigem Schütteln wurde die Ampulle mittels eines Rohröffners an die HV-Apparatur angeschlossen. Vor dem Öffnen der Aufbrechkapillare wurde

das Reaktionsgefäß G mit flüssiger Luft eingefroren. Nach dem Auftauen wurde das flüchtige Material in die Apparatur abgezogen und über ein -34° - und -183° -Bad fraktioniert kondensiert. In der auf -34°C gekühlten Falle hinterblieb nichts, es war also kein Hexamethyldisilan gebildet worden. Die Fraktion der mit flüssiger Luft gekühlten Falle besaß eine 0° -Tension von 29 Torr. Es handelte sich um unumgesetztes me_3SiBr (0° -Tension 28.9 Torr).

An me_3SiBr wurden eingesetzt	0.710 g = 4.64 mMol
Zurückgewonnen wurden	0.638 g = 4.17 mMol
Das bedeutet einen Verbrauch von	0.072 g = 0.47 mMol,
entsprechend 10.1 % des eingesetzten unterschüssigen me_3SiBr .	

Um die letzten Reste des Flüchtigen aus dem Reaktionsgefäß zu vertreiben, wurde es mit einem Fön erwärmt. Dabei sublimierten grün-gelbe Kristalle hoch, die jedoch nicht isoliert werden konnten, da bei diesem Versuch die Apparatur auf die Gewinnung bei Zimmertemperatur nichtflüchtiger Produkte noch nicht eingerichtet war. Beim Abnehmen der Ampulle von der HV-Apparatur und Öffnen an der Luft (Luftfeuchtigkeit) zerfielen die Kristalle sehr schnell unter Abscheidung von Quecksilber und Bildung einer unangenehm riechenden Flüssigkeit.

2. Das Bis (trimethylsilyl)-quecksilber $(\text{me}_3\text{Si})_2\text{Hg}$

a. Darstellung und Isolierung

Die Darstellung von $(\text{me}_3\text{Si})_2\text{Hg}$ erfolgte auf die oben beschriebene Weise. Nur besaßen die Reaktionsgefäße jetzt gemäß Abb. 1 anstelle der Aufrechtkapillare ein Zerschlagventil C, an das nach beendetem Schütteln ein Rohr angesetzt wurde, das mehrere Abschmelzkapillaren E besaß. Sorgfältiges Trocknen des Rohres erfolgte durch Ausheizen und eintägiges Stehen mit me_3SiCl . Nach beendeter Umsetzung wurde der Inhalt des Reaktionsgefäßes mit flüssiger Luft eingefroren - dabei wurde bei keiner Umsetzung durch noch vorhandenes Amalgam das Gefäß gesprengt -, das Zerschlagventil mit Hilfe eines Magneten F geöffnet und das nicht umgesetzte Trimethylsilylhalogenid abgezogen und gewogen.

Die Isolierung des festen Reaktionsprodukts erfolgte zweckmäßigerweise durch Sublimation. Das Reaktionsgefäß wurde zu diesem Zweck in ein temperaturkonstant gehaltenes Wasserbad von 60°C getaucht. Die aus dem Bad herausragenden Teile wurden mitsamt dem angesetzten Rohr, das mit der HV-Apparatur verbunden wurde, mit einem Mantel umgeben, durch den mit einem Fön warme Luft geblasen wurde. Durch Kühlung und entsprechendes Verschieben des Mantels wurde das $(\text{me}_3\text{Si})_2\text{Hg}$ in die einzelnen Röhrchen (Abb. 1) sublimiert, die dann an den Abschmelzkapillaren abgeschmolzen wurden.

Versuche:

a. me_3SiCl	eingesetzt wurden	0.9837 g = 9.05 mMol
	zurückgewonnen wurden	0.9481 g = 8.73 mMol
	umgesetzt wurden	0.0356 g = 0.32 mMol,
	entsprechend 4.4% d.Th., bezogen auf das angewandte Na.	

Die Reaktionsdauer betrug 96 Stunden bei Zimmertemperatur, 2 ml 0.6proz. Hg/Na (= 7.2 mMol Na) wurden eingefüllt. Das Molverhältnis von Na : Cl betrug 1 : 1.2, entsprechend einem Unterschuß an Na.

b. me_3SiBr	eingesetzt wurden	0.6348 g = 4.15 mMol
	zurückgewonnen wurden	0.5110 g = 3.34 mMol
	umgesetzt wurden	0.1238 g = 0.81 mMol,
	entsprechend 19.8% des eingesetzten, unterschüssigen me_3SiBr .	

Die Reaktionsdauer betrug 96 Stunden bei Zimmertemperatur, 2 ml 0.6proz. Hg/Na (= 7.2 mMol Na) wurden eingefüllt. Das Molverhältnis von Na : Br betrug 1 : 0.6, entsprechend einem Überschuß an Na.

c. me_3SiJ	eingesetzt wurden	1.3280 g = 6.63 mMol
	zurückgewonnen wurden	0.2930 g = 1.46 mMol
	umgesetzt wurden	1.0350 g = 5.17 mMol,
	entsprechend einem 78.0proz. Umsatz des eingesetzten, überschüssigen me_3SiJ .	

Die Reaktionsdauer betrug 48 Stunden bei Zimmertemperatur, dann war das gesamte Reaktionsgut fest. Es wurden 2 ml 0.6proz. Hg/Na (= 7.2 mMol Na) eingefüllt. Das Molverhältnis von Na : J betrug 1 : 0.9 (Überschuß an Na).

b. Thermolyse

Die thermische Zersetzung von $(\text{me}_3\text{Si})_2\text{Hg}$ lieferte $(\text{me}_3\text{Si})_2$ und Hg. Eine Substanzprobe wurde zu diesem Zweck in einem Röhrchen einen Tag lang im Trockenschrank auf 100°C erhitzt. Dabei wurde das Auftreten einer leicht kondensierbaren Substanz und metallischen Quecksilbers beobachtet. Die Probe wurde dann 18 Stunden lang auf 120°C erhitzt. Bei dieser Temperatur war sie vollständig verflüssigt. Beim Abkühlen wurde festgestellt, daß das teilweise noch unzeretzte gelbe $(\text{me}_3\text{Si})_2\text{Hg}$ nicht mehr auskristallisierte, sondern sich in der entstandenen Flüssigkeit (Hexamethyldisilan) vollständig löste. Durch weiteres Erhitzen und Temperatursteigerung (21 Stunden bei 140°C, weitere 27 Stunden bei 150°C und schließlich weitere 192 Stunden bei 160°C) konnte dann vollständige Entfärbung und somit quantitative Zersetzung des $(\text{me}_3\text{Si})_2\text{Hg}$ erreicht werden. Die entstandene Flüssigkeit ließ sich leicht mit festem CO_2 kondensieren. Dies ließ auf das Fehlen eines nichtkondensierbaren Gases schließen.

Das Röhrchen wurde über einen Rohröffner mit der HV-Apparatur verbunden und geöffnet. Die entstandene Flüssigkeit wurde abkondensiert und aufgrund des Molekulargewichtes, des Dampfdruckes und des Schmelzpunktes als Hexamethyldisilan identifiziert.

Bestimmung des Molekulargewichtes

$t = 27,9^{\circ}\text{C}$ $p = 19,2 \text{ Torr}$ $v = 107,4 \text{ ml}$ $g = 17,3 \text{ mg.}$

MG. gef. 145,7 ber. 146,39.

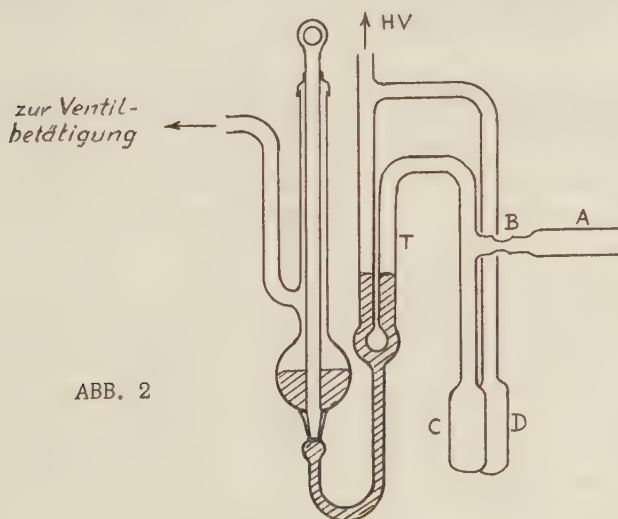
Schmelzpunkt $14,6^{\circ}\text{C}$ (Lit. $14,0^{\circ}\text{C}$ - $14,4^{\circ}\text{C}$ ¹¹).

Tension bei $22,25^{\circ}\text{C}$ 26,2 Torr (ber. aus der Dampfdruckgleichung
25,7 Torr).

Qualitative Versuche ergaben, daß die Zugabe von Hexamethyldisilan die Geschwindigkeit der thermischen Zersetzung von $(\text{me}_3\text{Si})_2\text{Hg}$ im Vergleich zu einer $(\text{me}_3\text{Si})_2$ -freien Probe herabsetzt.

c. Dampfdruckmessung

Die Dampfdruckmessung wurde in einem Tensionsmeßrohr der HV-Apparatur durchgeführt. Das Einführen der Substanz geschah folgendermaßen. An dem Tensionsmeßrohr T wurde ein weites Glasrohr A angesetzt, das eine Abschmelzkapillare B besaß (Abb. 2). Dann wurde von der HV-Apparatur her durch diesen Teil der Apparatur getrockneter Stickstoff geleitet. Nach Anritzen wurde das Substanzröhrchen soweit in das Rohr A geschoben, daß es durch Abwinkeln des noch herausragenden Teiles und kurzes Andrücken der angeritzten Rohrspitze an die



Innenwand des Rohres A geöffnet werden konnte. Das Röhrchen wurde dann rasch in das weite Rohr A geschoben und dessen offenes Ende nach Abstellen des Stickstoffstromes zugeschmolzen. Dann wurde evakuiert und das $(\text{me}_3\text{Si})_2\text{Hg}$ in das Meßrohr C sublimiert. An der Abschmelzkapillare B wurde das weite Rohr abgezogen. Der gesamte Meßteil kam nun in ein temperaturregelbares Glycerinbad. Bei Temperaturen bis 60°C konnte mit der verwendeten Apparatur keine Tension festgestellt werden. Bei 68°C betrug die Tension 1 Torr.

Aus den gemessenen Werten war zu ersehen, daß auch bei fallender Temperatur eine Druckzunahme erfolgte, daß sich also die Substanz bei der Dampfdruckmessung zersetzte. Die Ablesungen wurden alle zehn Minuten vorgenommen.

$$t(^{\circ}\text{C}) = 96.7 \ 98.1 \ 97.8 \ 97.0 \ 95.3 \ 94.6 \ 94.2$$

$$p(\text{Torr}) = 54.0 \ 61.7 \ 66.5 \ 69.9 \ 73.0 \ 73.5 \ 74.1.$$

d. Formelbestimmung durch thermische Zersetzung

Da bei der thermischen Zersetzung von $(\text{me}_3\text{Si})_2\text{Hg}$ nur Hg und $(\text{me}_3\text{Si})_2$ gefunden wurden, mußte sich eine Formelbestimmung auf diesem Wege recht einfach durchführen lassen. In einem Röhrchen wurde dementsprechend eine Probe thermisch zersetzt, dann wurde es an die HV-Apparatur angebracht und geöffnet. Das abgezogene $(\text{me}_3\text{Si})_2$ und das Hg wurden gewogen. Aus der Wägung des geschlossenen und des geöffneten Röhrchens unter Berücksichtigung des Luftauftriebs konnte die Gesamtmenge an angewandtem $(\text{me}_3\text{Si})_2\text{Hg}$ bestimmt werden.

Gewicht des geschlossenen Röhrchens	12.3621 g
Leergewicht des geöffneten Röhrchens	12.2022 g
	0.1599 g
Korrektur (Luftvolumen 6.81 ml)	<u>0.0081 g</u>
Einwaage an $(\text{me}_3\text{Si})_2\text{Hg}$	0.1680 g.
Gewicht des $(\text{me}_3\text{Si})_2$	0.0668 g
Gewicht des Hg	<u>0.1012 g</u>
Gesamtgewicht der Zersetzungsprodukte	0.1680 g.

Daraus errechnet sich folgendes Verhältnis:

	mg ber.	mg gef.	mg Diff.
Hg	97.18	101.2	+4.02
$(\text{me}_3\text{Si})_2$	70.9	66.8	-4.10.

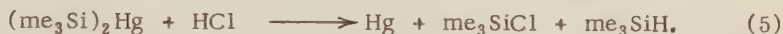
Der daraus bestimmte Formelindex lautet:

$$\text{Hg} : \text{me}_3\text{Si} = 1 : 1.81.$$

Der zu hohe Quecksilberwert und der daraus resultierende zu niedrige me_3Si -Wert läßt sich so deuten: Da beim Einsublimieren von $(\text{me}_3\text{Si})_2\text{Hg}$ aus dem Umsetzungsgefäß in das Substanzröhrchen immer Quecksilber aus der HV-Apparatur mitkondensiert, das sich mit der Substanz an der Röhrchenwand niederschlägt, muß zwangsläufig zuviel Hg gefunden werden.

e. Verhalten gegen Chlorwasserstoff

Die Reaktion von $(\text{me}_3\text{Si})_2\text{Hg}$ mit HCl erfolgt nach der Gleichung



Die Umsetzung wurde im Tensionsmeßrohr vorgenommen. Das Einsublimieren von $(\text{me}_3\text{Si})_2\text{Hg}$ geschah in der gleichen Weise wie bei der Dampfdruckmessung (vgl. Abb. 2). In eine benachbarte Falle wurde ein Überschuß an HCl einkondensiert. Um eine zu heftige Reaktion zu vermeiden, wurde die flüssige Luft gegen ein Bad von -110°C ausgetauscht. Dabei verdampfte der Chlorwasserstoff langsam und konnte auf das $(\text{me}_3\text{Si})_2\text{Hg}$ in C einwirken. Der Eintritt der Reaktion ließ sich an der Graufärbung der gelben Substanz beobachten. Die Reaktion erfolgte unter Erwärmung. Die Umsetzung dauerte 10-15 Minuten, dann wurde das flüchtige Reaktionsgemisch über ein -125°C -Bad fraktioniert kondensiert. Dabei wurden me_3SiCl und me_3SiH zurückgehalten, während der Hauptteil des Chlorwasserstoffs die Falle passierte. Anschließend erfolgte fraktionierte Kondensation über ein -78°C - und ein -125°C -Bad. Die Tensionen der einzelnen Fraktionen:

Fraktion	-78°C	0°-Tension	74.0 Torr.
Fraktion	-125°C	-78°-Tension	12.0 Torr.

Die Tension der -78°C -Fraktion entsprach der von me_3SiCl , der aus der Dampfdruckgleichung von me_3SiCl für 0°C berechnete Wert liegt bei 75.8 Torr. Da die Tension der -125°C -Fraktion nicht mit dem berechneten Wert von me_3SiH (Tension bei -78°C : 6.7 Torr) übereinstimmte, wurde mehrmals über -125°C fraktioniert kondensiert, bis die Tension bei -78°C bei 6.1 Torr lag.

Nach der Reaktionsgleichung werden äquimolare Mengen an HCl und $(\text{me}_3\text{Si})_2\text{Hg}$ benötigt. Es wurden 207.4 mg $(\text{me}_3\text{Si})_2\text{Hg} = 0.598 \text{ m Mol}$ in das Tensionsmeßrohr einkondensiert. Dieser unkorrigierte Wert ergab sich aus der Auswaage des geschlossenen und des geöffneten Röhrchens. Demnach müßten $0.598 \text{ m Mol HCl} = 21.8 \text{ mg}$ verbraucht werden.

Bestimmung des HCl-Verbrauchs

Aus einem Vorratskolben wurde soviel HCl-Gas entnommen, bis der Druck im Kolben bei 160 Torr stand.

Vor der Entnahme befanden sich im Kolben 44.96 mMol HCl.

$$\begin{array}{lll} t = 22.95^{\circ}\text{C} & p = 169 \text{ Torr } ^{+)} & v_0 = 5925.0 \text{ ml} \\ & \underline{p_0 = 29 \text{ Torr}} & \underline{v_p = 5.4 \text{ ml}} \\ & p_s = 140 \text{ Torr} & v = 5930.4 \text{ ml.} \end{array}$$

Das nach der Reaktion durch fraktionierte Kondensation über ein -125° -Bad zurückgewonnene HCl sowie die durch mehrmaliges Fraktionieren vom me_3SiH abgezogene Spitzenfraktion ergaben folgende Werte:

$$\begin{array}{lll} t = 21.2^{\circ}\text{C} & p = 166.0 \text{ Torr} & v_0 = 5925.0 \text{ ml} \\ & \underline{p_0 = 28.5 \text{ Torr}} & \underline{v_p = 5.3 \text{ ml}} \\ & p_s = 137.5 \text{ Torr} & v = 5930.3 \text{ ml.} \end{array}$$

Das ergibt 44.42 mMol HCl. Es wurden demnach $44.96 - 44.42 = 0.54$ mMol (= 19.7 mg) HCl verbraucht.

Die Reaktionsprodukte

Das bei -78°C zurückgehaltene Produkt wurde aufgrund der gemessenen 0° -Tension von 74.0 Torr als me_3SiCl identifiziert. Die Bestimmung des Molekulargewichtes ergab:

$$t = 12.45^{\circ}\text{C} \quad p = 28.8 \text{ Torr} \quad v = 119.5 \text{ ml} \quad g = 21.6 \text{ mg.}$$

$$\text{Molekulargewicht} \quad \text{gef.} \quad 111.7 \quad \text{ber.} \quad 108.65.$$

Die Gesamtmenge an me_3SiCl betrug $59.4 \text{ mg} = 5.49 \text{ mMol}$.

Das bei -125°C zurückgehaltene Produkt war aufgrund der Tension bei -78°C von 6.1 Torr me_3SiH .

+) Hier wie auch bei den folgenden Angaben ist

p = der Druck, der am Manometer des Volumenmeßkolbens abgelesen wird,

p_0 = der Druck des Vergleichsmanometers, das mit der HV-Leitung verbunden ist,

p_s = der tatsächliche Druck des Gases (= $p - p_0$),

v_0 = das Volumen des Meßkolbens bis zur 0-Marke des Manometers,

v_p = das zusätzliche Volumen, das sich aus der Höhe des Manometerstandes multipliziert mit der Grundfläche des Manometerrohres ergibt,

v = das Gesamtvolumen (= $v_0 + v_p$).

Die Bestimmung des Molekulargewichtes ergab:

$$t = 14.96^{\circ}\text{C} \quad p = 53.3 \text{ Torr} \quad v = 119.5 \text{ ml} \quad g = 27.2 \text{ mg.}$$

Molekulargewicht gef. 76.7 ber. 74.20.

Die Gesamtmenge an me_3SiH betrug $43.4 \text{ mg} = 5.86 \text{ mMol}$.

Auswertung des Ergebnisses

Eingesetzt wurden an $(\text{me}_3\text{Si})_2\text{Hg}$ $207.4 \text{ mg} = 0.598 \text{ mMol}$.

Daraus ergeben sich durch Umsetzung mit HCl

	ber.	gef.	Diff.
me_3SiH	44.3 mg	43.4 mg	2%
me_3SiCl	64.9 mg	59.4 mg	8.5%

Berechnet man aus dem Verbrauch an HCl die eingesetzte Menge an $(\text{me}_3\text{Si})_2\text{Hg}$, so ergeben sich folgende Werte:

$$346.87 \text{ mg} : 1 \text{ mMol} = 189.0 \text{ mg} : 0.54 \text{ mMol.}$$

Danach wurden nur $189.0 \text{ mg } (\text{me}_3\text{Si})_2\text{Hg}$ einsublimiert. Die Differenz von 9% gegenüber 207.4 mg entfällt auf in der Probe enthaltenes freies Quecksilber, das wohl mitgewogen wurde, aber bei der Umsetzung nicht in Erscheinung trat. Außerdem tritt beim Einsublimieren immer geringe Zersetzung von $(\text{me}_3\text{Si})_2\text{Hg}$ ein, das dabei neben Quecksilber gebildete Hexamethyldisilan $(\text{me}_3\text{Si})_2$ wurde abgepumpt.

Setzt man den durch den Verbrauch an HCl ermittelten Wert für das eingesetzte $(\text{me}_3\text{Si})_2\text{Hg}$ ein, so erhält man folgendes Ergebnis:

	ber.	gef.	Diff.
me_3SiH	40.4 mg	43.4 mg	6.9%
me_3SiCl	59.2 mg	59.4 mg	0.3%

f. Bestimmung des Molekulargewichtes

Zur Molekulargewichtsbestimmung wurde die Dampfdruckerniedrigung von Äther herangezogen, in dem $(\text{me}_3\text{Si})_2\text{Hg}$ gelöst worden war. Die Messung wurde im Tensionsmeßrohr für Messungen oberhalb Zimmertemperatur durchgeführt (vgl. Abb. 2). Der zweite Schenkel des Quecksilbermanometers war mit dem mit reinem Äther gefüllten Gefäß D verbunden, so daß die Erniedrigung direkt mittels eines Kathetometers abgelesen werden konnte. Beide Gefäße tauchten in ein 0° -Bad ein.

Einwaage an $(\text{me}_3\text{Si})_2\text{Hg}$	120.4 mg (m_G)
Molekulargewicht des Lösungsmittels	74.12 (M_1)
Gewicht des Lösungsmittels	3.1878 g (m_1)
Tension des Lösungsmittels	191.6 Torr (p_1)
Dampfdruckerniedrigung	1.517 Torr (Δp)

$$M_G = \frac{M_1 \cdot m_G \cdot p_1}{\Delta p \cdot m_1} = 341.5; \quad \text{ber. } 346.87.$$

An diesem Wert ist jedoch noch eine durch Zersetzung beim Einsublimieren und durch freies Quecksilber bedingte Korrektur vorzunehmen. Der tatsächliche Wert (m_G) wurde nach der Messung durch Umsetzung des einsublimierten $(\text{me}_3\text{Si})_2\text{Hg}$ mit HCl bestimmt. Jedoch wurde diesmal das Umsetzungsgut nicht in die beiden Komponenten me_3SiCl und me_3SiH zerlegt, sondern nur durch mehrmaliges fraktioniertes Kondensieren über ein -125° -Bad von dem nicht umgesetzten Chlorwasserstoff abgetrennt. Von den beiden Komponenten der Umsetzung wurde das Mischmolekulargewicht bestimmt.

$t = 15.6^\circ\text{C}$ $p = 101.0$ Torr $v = 119.5$ ml $g = 60.2$ mg.

Molekulargewicht gef. 89.8 ber. 91.3.

Aus diesen Werten bekommt man folgendes Molekulargewicht M gef. für $(\text{me}_3\text{Si})_2\text{Hg}$. Bei einer Einwaage von 120.4 mg $(\text{me}_3\text{Si})_2\text{Hg}$ müßten bei der Umsetzung mit HCl 37.7 mg me_3SiCl und 25.7 mg me_3SiH entstehen. Statt eines Gesamtgewichtes von 63.4 mg Umsetzungsprodukt wurden jedoch nur 60.2 mg gefunden. Daraus errechnet sich eine tatsächliche Einwaage an $(\text{me}_3\text{Si})_2\text{Hg}$ von 114.3 mg. Das ergibt ein Molekulargewicht M gef. von 324.2; eine Abweichung vom berechneten Wert M ber. (= 346.87) um 6.5%.

Um nachzuprüfen, ob man auch über die Bestimmung des Mischmolekulargewichtes der Reaktionsprodukte auf die eingesetzte Menge an $(\text{me}_3\text{Si})_2\text{Hg}$ schließen kann, wurde das Umsetzungsprodukt mit alkoholischer Kalilauge hydrolysiert und der Chlorwert durch Titration ermittelt.

Es wurden 5.0 ml 0.1n AgNO_3 vorgelegt, 1.73 ml 0.1n NH_4SCN wurden zurücktitriert. Das ergibt für me_3SiCl 35.5 mg. Aus der Berechnung über das Mischmolekulargewicht werden 35.7 mg gefunden, das ist eine Abweichung von 0.5%.

Aus dem Verbrauch an HCl kann ebenfalls auf die eingesetzte Menge an $(\text{me}_3\text{Si})_2\text{Hg}$ geschlossen werden. Vor der Umsetzung befanden sich im Vorratskolben 44.455 mMol HCl. Nach der Reaktion wurden 44.126 mMol HCl gemessen. Es wurden 0.329 mMol HCl verbraucht, das entspricht einer eingesetzten Menge $(\text{me}_3\text{Si})_2\text{Hg}$ von 114.1 mg.

Es ist also möglich, aufgrund der verbrauchten Menge an HCl und über eine Bestimmung des Mischmolekulargewichtes der flüchtigen Reaktionsprodukte auf die jeweils tatsächlich einsublimierte Menge $(\text{me}_3\text{Si})_2\text{Hg}$ zu schließen.

g. Versuch zur Frage nach den Produkten der Lichtzersetzung

Die Beobachtung, daß sich $(\text{me}_3\text{Si})_2\text{Hg}$ in Äther bei Tageslichteinwirkung zersetzt, ließ zunächst vermuten, daß eine Ätherspaltung eingetreten sei. Bei fraktionierter Kondensation über ein -78° -Bad konnte das Zersetzungsprodukt jedoch nur in zwei Komponenten zerlegt werden. Zurückgehalten wurde eine Substanz, die aufgrund des Molekulargewichtes von 145,3 und des Schmelzpunktes von $12,6^\circ\text{C}$ als Hexamethyldisilan $(\text{me}_3\text{Si})_2$ identifiziert werden konnte. Die andere Substanz war reiner Äther mit einer 0° -Tension von 188,5 Torr. Die gesamte eingesetzte Äthermenge konnte wieder zurückgewonnen werden. Die Zersetzungsdauer betrug fünf Tage, dann war die gelbe Färbung der Lösung verschwunden.

Einwaage $(\text{me}_3\text{Si})_2\text{Hg}$	162,8 mg
Eingesetzter Äther	1,2306 g
Zurückgewogener Äther	1,2309 g
Zersetzungsprodukt $(\text{me}_3\text{Si})_2$	62,2 mg, berechnet auf die Einwaage 68,7 mg.

Bestimmung des Molekulargewichtes des Zersetzungsproduktes

$$t = 26,3^\circ\text{C} \quad p = 20,0 \text{ Torr} \quad v = 119,5 \text{ ml} \quad g = 18,6 \text{ mg}$$

$$\text{Molekulargewicht gef. } 145,3 \quad \text{ber. für } (\text{me}_3\text{Si})_2 \quad 146,39.$$

II. Einwirkung von Natriumamalga auf Dimethylmonobromsilan me_2HSiBr

A. Versuch 1

1. Durchführung der Umsetzung

Für die Umsetzung von me_2HSiBr wurde ebenfalls wie bei der Reaktion von me_3SiBr mit Hg/Na die dort beschriebene Ampulle verwendet. Nur wurden für diese Reaktion die Gefäße zusätzlich mit einer Glasfritte G_3 versehen (Abb. 3), da sich gezeigt hatte, daß die Abtrennung des nichtflüchtigen Reaktionsproduktes nur durch Herauslösen mit Hexan gelang. Bei diesem Versuch wurden $1,6176 \text{ g} = 11,63 \text{ mMol}$ me_2HSiBr mit 2 ml 0,6proz. Hg/Na ($= 7,2 \text{ mMol Na}$) umgesetzt. Das Molverhältnis von Na : Br betrug 1 : 1,6, so daß auch bei quantitativem Verbrauch des Na rund 40% des me_2HSiBr unverbraucht zurückbleiben mußten, die verhinderten, daß das Reaktionsgemisch fest wurde. Die Ampulle

wurde vor dem Schütteln mit schwarzem Papier verkleidet. Die Reaktion dauerte 33 Stunden bei Zimmertemperatur.

2. Isolierung der Reaktionsprodukte

Nach beendeter Reaktion wurde an das Zerschlagventil Z des Umsetzungsgefäßes ein Kölbchen K (Abb. 4) angesetzt, das mit zwei Zerschlagventilen A und B und einem Schliff S versehen war, über den es mit der HV-Apparatur in Verbindung stand.

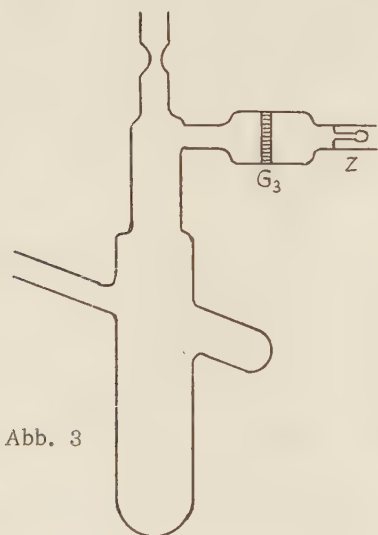


Abb. 3

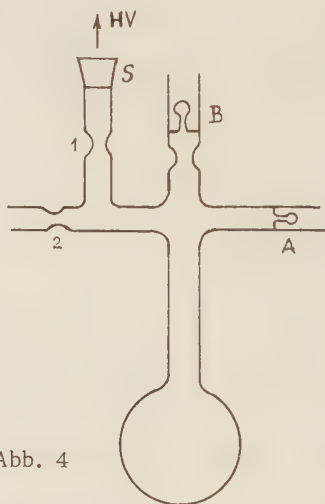


Abb. 4

Nach Öffnen des Zerschlagventils Z wurden alle flüchtigen Produkte unter Pumpen in die HV-Apparatur abgezogen (Aufarbeitung s. unten). Zur Isolierung des nichtflüchtigen, gelben Produktes wurde in das Kölbchen K Hexan einkondensiert. Dann wurde an der Abschmelzkapillare 1 von der HV-Apparatur abgeschmolzen. Die Gewinnung des gelben Produktes mußte der starken Lichtempfindlichkeit wegen im Dunkeln vorgenommen werden. Das Hexan wurde durch die Fritte G_3 in das Reaktionsgefäß R gegossen. Durch Umschütteln wurden die nichtflüchtigen Produkte im Hexan gelöst, die entstandene gelbe Lösung wurde durch die Fritte filtriert. Durch mehrmaliges Rückkondensieren des Hexans in das Umsetzungsgefäß, Auswaschen des Rückstandes und Filtrieren der Lösung wurde erreicht, daß die gelbe Si-Hg-Verbindung weitestgehend vom Hg und NaBr abgetrennt werden konnte. Beim Abziehen des Lösungsmittels wurde festgestellt,

daß die Farbe des lösungsmittelfreien Produktes (hochviskose Flüssigkeit) orange-gelb ist, während die Lösung einen gelben Farbton besitzt. Nach Beendigung des Auswaschens wurde das die Lösung enthaltende Kölbchen von dem Umsetzungsgefäß an der Abschmelzkapillare 2 abgeschmolzen (Weiterverarbeitung s. S. 38).

3. Aufarbeitung der flüchtigen Reaktionsprodukte

Die flüchtigen Reaktionsprodukte wurden zunächst über ein -78° -Bad fraktioniert.

a.) Die Produkte, die das -78° -Bad passierten.

Die Trennung erfolgte zunächst durch fraktionierte Kondensation über ein -90° -Bad. Die Substanz, die das Bad passierte, hatte bei -78°C eine Tension von 32.0 Torr. Der Anteil, der im -90° -Bad zurückgehalten wurde, wurde mit einer Clusius-Kolonnen (s. Diplomarbeit) isotherm bei 0°C und einer Heizspannung von 1 V destilliert. Bei Beginn der Destillation betrug der Kompensationsdruck 244 Torr. Durch fortwährendes Vermindern des Druckes wurde das Frittenventil so oft geöffnet, bis bei einem Druck von 72 Torr die Destillation selbständig einsetzte. An die Destillation wurde noch eine fraktionierte Kondensation über ein -90° -Bad angeschlossen. Bei einem Druck von 65 Torr war die Destillation bis auf die Kolonnenfüllung beendet. Die 0° -Tensionen ergaben:

0° -Tension des Anteiles, der im -90° -Bad blieb 68.7 Torr

0° -Tension der Kolonnenfüllung 64.3 Torr.

Die Anteile der Destillation, die das -90° -Bad passierten, wurden zu der Substanz mit der -78° -Tension 32.0 Torr gegeben. Das Gewicht dieser Fraktion betrug 171.8 mg. Es handelte sich dabei um me_2SiH_2 (2.85 mMol).

Das Gewicht der Fraktion mit der 0° -Tension 64-68 Torr betrug 610.2 mg. Dabei handelte es sich um nichtumgesetztes me_2HSiBr (4.39 mMol). Von den angewandten 1.6176 g me_2HSiBr waren also $1.6176 - 0.6102 = 1.0074$ g umgesetzt worden, entsprechend einem quantitativen Umsatz des angewandten unter-schüssigen Na.

b.) Die Produkte, die im -78° -Bad zurückgehalten wurden

Diese Fraktion wurde zunächst über ein -25° - und ein -55° -Bad fraktioniert kondensiert.

Oktamethyltetrasilan $\text{me}_8\text{Si}_4\text{H}_2$

In der auf -25°C gekühlten Falle blieb eine Substanz, die beim Kondensieren nicht kristallisierte, sondern glasig erstarrte. Eine 0° -Tension konnte nicht gemessen werden, bei Zimmertemperatur war ebenfalls mit der verwendeten

Meßanordnung keine Tension feststellbar. Wie die folgenden Versuche zeigten, mußte es sich bei dieser Substanz um $\text{me}_8\text{Si}_4\text{H}_2$ handeln. Von dieser Fraktion wurden keine weiteren Bestimmungen durchgeführt. Das Gewicht dieses Anteils betrug $17,0 \text{ mg} = 0,07 \text{ mmol me}_8\text{Si}_4\text{H}_2$.

Hexamethyltrisilan $\text{me}_6\text{Si}_3\text{H}_2$

Die Substanz der -55° -Falle besaß eine 0° -Tension von 2,1 Torr. Sie kondensierte ebenfalls ölig, kristallisierte dann aber. Das Gewicht dieser Fraktion betrug 26,4 mg.

Bestimmung des Molekulargewichtes

1.) $t = 63,5^\circ\text{C}$ $p = 26,7 \text{ Torr}$ $v = 119,5 \text{ ml}$ $g = 26,4 \text{ mg}$
Molekulargewicht gef. 173,5 ber. für $\text{me}_6\text{Si}_3\text{H}_2$ 176,49.

2.) $t = 71,7^\circ\text{C}$ $p = 26,9 \text{ Torr}$ $v = 119,5 \text{ ml}$ $g = 26,4 \text{ mg}$
Molekulargewicht gef. 176,4 ber. für $\text{me}_6\text{Si}_3\text{H}_2$ 176,49.

Aufgrund des Molekulargewichtes mußte es sich bei dieser Substanz um Hexamethyltrisilan $\text{me}_6\text{Si}_3\text{H}_2$ handeln (0,15 mmol).

Tetramethyldisilan $\text{me}_4\text{Si}_2\text{H}_2$

Die Substanz, die das -55° -Bad passierte, besaß eine 0° -Tension von 20,7 Torr. Das Gewicht dieser Fraktion betrug $61,4 \text{ mg} = 0,52 \text{ mmol me}_4\text{Si}_2\text{H}_2$. Die Molekulargewichtsbestimmung ergab, daß es sich um Tetramethyldisilan $\text{me}_4\text{Si}_2\text{H}_2$ handeln mußte.

$t = 29,0^\circ\text{C}$ $p = 81,8 \text{ Torr}$ $v = 119,5 \text{ ml}$ $g = 61,4 \text{ mg}$
Molekulargewicht gef. 118,2 ber. für $\text{me}_4\text{Si}_2\text{H}_2$ 118,33.

4. Thermische Zersetzung der Si-Hg-Verbindungen

Da eine Isolierung der hexanlöslichen Quecksilberverbindungen (S. 36) durch Sublimation analog der Gewinnung von $(\text{me}_3\text{Si})_2\text{Hg}$ kein befriedigendes Ergebnis zeigte (vgl. Versuch 2, S. 42), wurde versucht, durch thermische Zersetzung zu flüchtigen Produkten zu gelangen, um ev. daraus Rückschlüsse auf das Ausgangsprodukt zu ziehen.

Zu diesem Zweck wurde das an den Abschmelzkapillaren 1 und 2 abgeschmolzene Kölbchen K (s.S. 36), das die gelbe Hexanlösung enthielt, über das Zerschlagventil B mit der HV-Apparatur verbunden. Das Ventil B wurde geöffnet und das Hexan abgepumpt. Dann wurde abgeschmolzen. (Zu diesem Zweck besaß das Ventil B eine Abschmelzkapillare.) Dann wurde die Substanz einen Tag lang im Trockenschrank auf 60°C erhitzt, dabei zersetzten sich die Si-Hg-Ver-

bindungen unter Abscheidung von metallischem Quecksilber und einer wachsartigen, trüben Masse. Durch Eintauchen des Gefäßes in flüssige Luft konnte nicht festgestellt werden, daß sich eine flüchtige Substanz bei der Zersetzung gebildet hatte.

Die entstandene wachsartige Substanz begann bei 60°C zu schmelzen und zeigte beim Erhitzen auf 90°C einen Destilliereffekt. Bei 105°C war eine klare und durchsichtige Schmelze entstanden. Beim Abkühlen erstarrte sie wieder zu der wachsartigen Masse.

Das Gewicht der wachsartigen Masse wurde folgendermaßen bestimmt. Am Zerschlagventil A wurde dieses Kölbchen über eine Glasfritte mit einem weiteren Kölbchen K (Abb. 4) an der Abschmelzkapillare 2 verbunden. Über den Schliff S des zweiten Kölbchens bestand Verbindung zur HV-Apparatur. Das ganze System wurde evakuiert, dann wurde Hexan einkondensiert und bei 1 abgeschmolzen. Das Ventil A des das Zersetzungsprodukt enthaltenden Kölbchens wurde geöffnet, das Produkt im Hexan gelöst und durch die Fritte, um vom Hg abzutrennen, in das zweite filtriert. Nach mehrmaligem Auswaschen wurde die Lösung im zweiten Kölbchen eingefroren und bei der Abschmelzkapillare 2 abgeschmolzen.

Dieses Kölbchen, das jetzt die Hexanlösung des Zersetzungsproduktes ohne Hg enthielt, wurde am Zerschlagventil A mit einem Kernschliff versehen und gewogen. Über einen Schliff (die Dichtung erfolgte mit Siegelack) wurde es mit einem Umsetzungsgefäß U (Abb. 5) an der Abschmelzkapillare 3 verbunden. Dieser trug einen weiteren Schliff mit Abschmelzkapillare (ähnlich dem Schliff S mit 1 in Abb. 4) zur HV-Apparatur, damit das ganze System evakuiert werden konnte. Dann wurde an dieser Kapillare vom HV abgeschmolzen, das Zerschlagventil A geöffnet und die Lösung in das Gefäß U gegossen. Bei 3 (Abb. 5) wurde abgeschmolzen. Das leere Kölbchen K wurde gewogen. Die nachfolgende Gewichtsbestimmung des Hexans erfolgte erst vor der folgenden Umsetzung (s.S. 40).

Gewicht des Gefäßes K mit der Lösung	39.2812 g
Gewicht des leeren Gefäßes K	35.0483 g
	4.2329 g
Korrektur (Luftvolumen: 16.66 ml)	0.0200 g
	4.2529 g
Gewicht des Hexans	4.1133 g
Gewicht des Zersetzungsproduktes	0.1396 g.

5. Bromierung des Zersetzungsproduktes der Si-Hg-Verbindungen

An das Gefäß U, in dem sich die Hexanlösung des Zersetzungsproduktes befand, wurde ein Gefäß zur Aufnahme von Brom oberhalb des Zerschlagventils C angesetzt, das mit einem Hahn von der gleichzeitigen Verbindung zur HV-Apparatur getrennt war. Das in das Gefäß eingefüllte Brom wurde eingefroren, dann

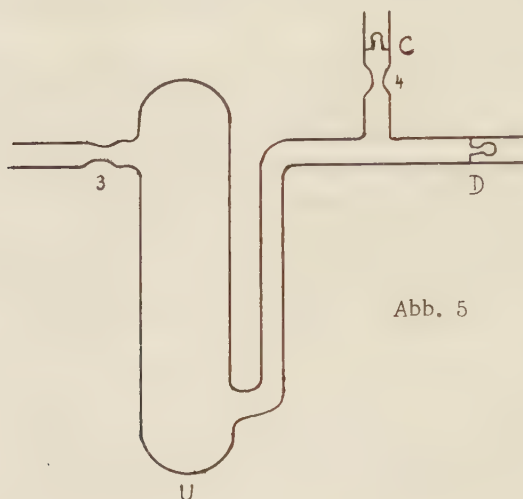


Abb. 5

wurde der Hahn geöffnet und das ganze System evakuiert. Nach Schließen des Hahnes wurde das Zerschlagventil C des Umsetzungsgefäßes U geöffnet und das Hexan abgezogen und gewogen (vgl. oben). Dann wurde das Brom einkondensiert und das Umsetzungsgefäß von der HV-Apparatur und von dem Bromgefäß an der Abschmelzkapillare 4 abgeschmolzen. Nach dem Auftauen setzte die Reaktion mit Brom unter beträchtlicher Wärmeentwicklung ein. Durch Einfrieren mit flüssiger Luft wurde die Reaktion unterbrochen. Ein langsames Abfließen der Umsetzung sollte durch Eintauchen des Gefäßes in ein -8° -Bad gewährleistet werden. Die Reaktion erfolgte aber bei dieser Temperatur explosionsartig unter Feuererscheinung. Dabei wurde das Reaktionsgut schwarz.

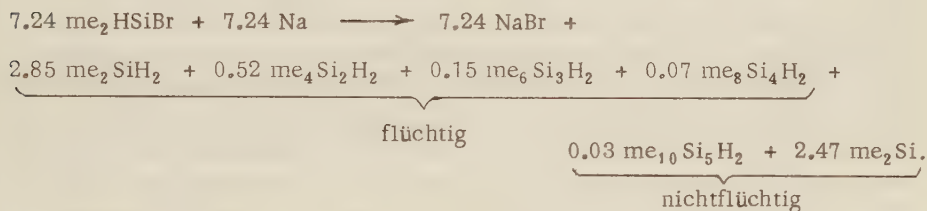
6. Auswertung des Versuches

In die Reaktion wurden eingesetzt	1.6176 g	me_2HSiBr	=	11.63	mMol
Zurückgewonnen wurden	0.6102 g	"	=	4.39	"
Umgesetzt wurden	1.0074 g	"	=	7.24	"

1.0074 g = 7.24 mMol me_2HSiBr entsprechen 7.24 mVal Wasserstoff. In den flüchtigen Umsetzungsprodukten wurden 7.18 mVal Wasserstoff gefunden, die sich auf die einzelnen Substanzen folgendermaßen verteilen:

171.8 mg me_2SiH_2	= 5.70 mVal H = 78.6 % des gesamten H
61.4 mg $\text{me}_4\text{Si}_2\text{H}_2$	= 1.04 mVal H
26.4 mg $\text{me}_6\text{Si}_3\text{H}_2$	= 0.30 mVal H
17.0 mg $\text{me}_8\text{Si}_4\text{H}_2$	= 0.14 mVal H.

Der fehlende Wasserstoff (0.06 mVal) mußte im nichtflüchtigen Produkt (wohl in Form von $0.03 \text{ mMol } \text{me}_{10}\text{Si}_5\text{H}_2$) vorliegen. Für den Rest des nichtflüchtigen Produkts errechnet sich aus der me-, Si- und H-Bilanz die Zusammensetzung me_2Si . Aus den Experimentalbefunden läßt sich folgende Bilanzgleichung ableiten:



B. Versuch 2

1. Durchführung der Umsetzung

Die Umsetzung erfolgte auf die gleiche Weise wie bei Versuch 1. Es wurden 1.4379 g = 10.34 mMol me_2HSiBr mit 2 ml 0.6proz. Natriumamalgam (= 7.2 mMol Na) 48 Stunden lang bei Zimmertemperatur geschüttelt. Das Molverhältnis von Na : Br betrug 1 : 1.4 (Unterschuß an Natrium). Gegen Lichteinwirkung wurde die Ampulle ebenfalls durch Umkleiden mit schwarzem Papier geschützt.

2. Isolierung der Reaktionsprodukte

Nach der Umsetzung wurde die Ampulle (Abb. 3) mit einem Kölbchen (Abb. 4) versehen und an die HV-Apparatur angesetzt. Nach Öffnen des Ventils wurden sämtliche flüchtigen Produkte unter Pumpen in die Apparatur abgezogen (Aufarbeitung S. 42). Zur Gewinnung der nichtflüchtigen Produkte wurde in das Kölbchen K Hexan einkondensiert. Dann wurde auf die gleiche Weise verfahren, wie bei Versuch 1 beschrieben.

3. Versuch zur Gewinnung der Si-Hg-Verbindungen durch Sublimation

Für die Sublimation der hexanlöslichen Quecksilberverbindungen mußten besondere Vorkehrungen getroffen werden, da die Vorversuche ergeben hatten, daß eine etwaige Isolierung nicht auf die einfache Weise erfolgen konnte, wie sie sich bei der Sublimation von $(\text{me}_3\text{Si})_2\text{Hg}$ anwenden ließ. Das Gefäß K, in dem sich die Lösung befand, wurde über das senkrechte Zerschlagventil B (Abb. 4) mit einem kurzen Rohr verbunden, das mit einem Hahn und einem Schliff versehen worden war. Über eine Schenkelfalle wurde eine direkte und kurze Verbindung zur Hg-Pumpe geschaffen. Nach Öffnen des Zerschlagventils wurde das Lösungsmittel abgezogen. Es hinterblieb in dem Gefäß eine hochviskose, orange-gelb gefärbte Flüssigkeit. Das senkrecht angesetzte Rohr wurde zu einem Teil mit einem Gefäß umgeben, in das Trockeneis gefüllt wurde. Das Kölbchen wurde bis kurz unterhalb des Kühlgefäßes in ein regelbares Wasserbad getaucht. Die ganze Operation erfolgte der starken Lichtempfindlichkeit wegen in völliger Dunkelheit. Das Wasserbad wurde auf 50°C eingestellt. Nach etwa einer Stunde zeigten sich nach Entfernen des Trockeneisgefäßes in der Gegend der Kühlzone Kristalle, die ähnlich wie die des $(\text{me}_3\text{Si})_2\text{Hg}$ gefärbt waren. Die Kristalle waren durch Quecksilber verunreinigt. Nach einer Sublimationsdauer von drei Stunden war es nicht gelungen, die Hauptmenge der Si-Hg-Verbindungen aus dem Kölbchen zu sublimieren. Die Intensität der Färbung hatte zwar abgenommen, jedoch war infolge thermischen Einflusses auch Zersetzung eingetreten, die Substanz war durch ausgeschiedenes Quecksilber grau gefärbt.

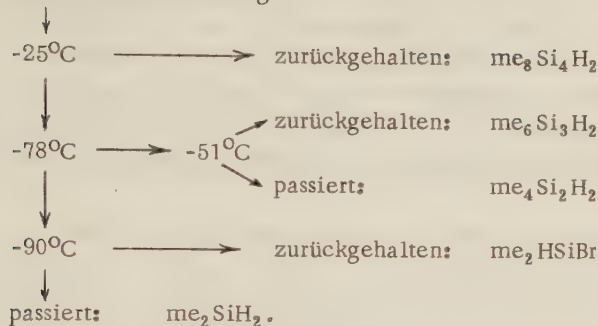
Der Versuch wurde deshalb abgebrochen. Das Gefäß wurde von der Apparatur abgenommen und dem Tageslicht ausgesetzt. Dabei zerfielen die sublimierten Kristalle sofort unter Hg-Ausscheidung, auch das in dem Kölbchen K verbliebene Produkt wurde nach kurzer Zeit grau. Bei dem Zerfall entstand eine wachsartige, trübe Masse (Weiterverarbeitung S. 45).

4. Aufarbeitung der flüchtigen Reaktionsprodukte

Die gesamte Substanzmenge an Flüchtigem (S. 41) wurde zunächst über ein -25°C -Bad, ein -78°C -Bad und ein -90°C -Bad fraktioniert kondensiert.

Schema der Aufarbeitung

Gesamte Substanzmenge



a. Dimethylsilan me_2SiH_2

Das me_2SiH_2 passierte das -90° -Bad. Die Tension bei -78°C betrug 29.5 Torr, das Gewicht dieser Fraktion 140.2 mg = 2.34 mmol me_2SiH_2 .

Die Bestimmung des Molekulargewichtes erfolgte im geeichten Tensionsmeßrohr:

$t = 16.3^\circ\text{C}$	$p = 388.4 \text{ Torr}$	$v_o = 38.6 \text{ ml}$	$g = 56.5 \text{ mg}$
	$p_o = 144.4 \text{ Torr}$	$v_p = 30.6 \text{ ml}$	
	$p_s = 244.0 \text{ Torr}$	$v = 69.2 \text{ ml}$	

Molekulargewicht gef. 60.4 ber. für me_2SiH_2 : 60.17.

Zu dem Gewicht von 140.2 mg wurde noch die Spitzenfraktion der Aufarbeitung des Produktes gegeben, das vom -90° -Bad zurückgehalten wurde. Die Gesamtmenge betrug jetzt 169.3 mg = 2.82 mmol me_2SiH_2 .

b. Dimethylmonobromsilan me_2HSiBr

Das unverbrauchte Dimethylmonobromsilan wurde im -90° -Bad zurückgehalten. Es wurden drei Messungen der 0° -Tension durchgeführt:

0° -Tension der Spitze	100.0 Torr
0° -Tension eines Teiles der Mittelfraktion	68.6 Torr
0° -Tension der Endfraktion	55.0 Torr.

Da diese Identitätsprobe keine einheitliche Substanz anzeigte, wurde die gesamte Menge isotherm bei 0° und 1 V Heizspannung destilliert. An die Destillation wurde eine fraktionierte Kondensation über ein -90° -Bad angeschlossen. Die Destillation begann bei 121 Torr, bei 69 Torr ging der Hauptteil der Substanz über. Er besaß eine 0° -Tension von 68.2 Torr. Die Spitzenfraktion,

die das -90° -Bad passiert hatte, wurde zur Substanz a. gegeben.

Der Rückstand, der in der Kolonne zurückblieb, besaß eine 0° -Tension von 52.0 Torr. Er wurde zusammen mit c. aufgearbeitet. Die Spitzenfraktion der Fraktionierung von c., die das -78° -Bad passierte, wurde zusammen mit dem Hauptteil der Destillation gewogen. Es waren $439.7 \text{ mg} = 3.16 \text{ mmol}$ unumgesetztes me_2HSiBr , entsprechend einem Verbrauch von $1.4379 - 0.4397 = 0.9982 \text{ g me}_2\text{HSiBr}$, also einem quantitativen Umsatz des angewandten unter-schüssigen Na.

c. Bestimmung der Substanzen, die im -78° -Bad zurückgehalten wurden.

Dieses Gemisch wurde erneut über ein -62° - und ein -78° -Bad fraktioniert kondensiert. Die 0° -Tensionen der Fraktionen ergaben:

0° -Tension der Fraktion 1 (-78°C) 22.7 Torr

0° -Tension der Fraktion 2 (-62°C) 12.0 Torr.

Die Fraktion 2 wurde nochmals über ein -51° -Bad fraktioniert. Die 0° -Tensionen der beiden neuen Fraktionen lagen bei:

0° -Tension der Fraktion 3 (-78°C) 23.4 Torr

0° -Tension der Fraktion 4 (-51°C) 2.2 Torr.

Tetramethyldisilan $\text{me}_4\text{Si}_2\text{H}_2$

Die Fraktionen 1 und 3 wurden zusammen gewogen: $70.0 \text{ mg} = 0.59 \text{ mmol me}_4\text{Si}_2\text{H}_2$. Das $\text{me}_4\text{Si}_2\text{H}_2$ wurde durch IR-Aufnahmen (vgl. Tabelle) und Bestimmung des Molekulargewichtes identifiziert:

$t = 29.8^{\circ}\text{C}$ $p = 35.4 \text{ Torr}$ $v = 119.5 \text{ ml}$ $g = 27.5 \text{ mg}$

Molekulargewicht gef. 123.0 ber. für $\text{me}_4\text{Si}_2\text{H}_2$: 118.33.

Hexamethyltrisilan $\text{me}_6\text{Si}_3\text{H}_2$

Das Gewicht der Fraktion 4 mit einer 0° -Tension von 2.2 Torr betrug $9.0 \text{ mg} = 0.05 \text{ mmol me}_6\text{Si}_3\text{H}_2$. Die Identifizierung erfolgte durch IR-Aufnahme und durch Bestimmung des Molekulargewichtes:

$t = 79.5^{\circ}\text{C}$ $p = 9.8 \text{ Torr}$ $v = 119.5 \text{ ml}$ $g = 9.0 \text{ mg}$

Molekulargewicht gef. 167.8 ber. für $\text{me}_6\text{Si}_3\text{H}_2$: 176.49.

d. Oktamethyltetrasilan $\text{me}_8\text{Si}_4\text{H}_2$

Die Substanz, die bei der fraktionierten Kondensation im -25° -Bad zurückgehalten wurde ($20.2 \text{ mg} = 0.08 \text{ mmol me}_8\text{Si}_4\text{H}_2$), kondensierte mit flüssiger

Luft ölig und erstarrte glasig. Die Bestimmung einer 0°-Tension war nicht möglich, die Tension bei Zimmertemperatur lag unter 1 Torr. Das Molekulargewicht wurde bestimmt:

$$t = 54.2^{\circ}\text{C} \quad p = 15.5 \text{ Torr} \quad v = 119.5 \text{ ml} \quad g = 20.2 \text{ mg}$$

$$\text{Molekulargewicht gef. } 227.8 \quad \text{ber. für } \text{me}_8\text{Si}_4\text{H}_2: 234.65.$$

5. Bromierung des Zersetzungsproduktes der Si-Hg-Verbindungen

Nach erfolgter Zersetzung der Quecksilberverbindungen durch Tageslicht (vgl. 3, S. 42) wurde das Gefäß K über den zur Sublimation (vgl. S. 42) angeetzten Schliff an die HV-Apparatur angesetzt. Durch kurzes Zwischenpumpen konnten keine flüchtigen Produkte abgezogen werden. Dann wurde Hexan einkondensiert, in dem sich das Zersetzungsprodukt löste. Das Gefäß mit der Lösung wurde gewogen. Zur Abtrennung von ausgeschiedenem Quecksilber wurde an ein Umsetzungsgefäß U (Abb. 5) ein Glasfrittenrohr bei 3 angesetzt und über einen Schliff mit dem Gefäß K mit der Lösung verbunden. Die Schliffe wurden mit Siegelack gedichtet. Das System wurde mit der HV-Apparatur verbunden. Nach Evakuieren wurde abgeschmolzen. Dann wurde die Lösung durch die Fritte in das Umsetzungsgefäß U filtriert. Durch mehrmaliges Rückkondensieren und Filtrieren wurde das gesamte Umsetzungsgut in das Gefäß U gewaschen. Das Hexan wurde zurückkondensiert, das an der Fritte zurückgehaltene Quecksilber in das erste Gefäß K gegossen und bei 3 abgeschmolzen. Das Gefäß K mit dem reinen Lösungsmittel und dem Hg wurde gewogen. Über das Zerschlagventil C mit Abschmelzkapillare 4 wurde Brom in das Umsetzungsgefäß U einkondensiert (vgl. Versuch 1, Abschnitt 5). Durch langsames Auftauen eines Methanol-Kältebades, in das das Gefäß getaucht wurde, konnte eine zu stürmisch verlaufende Reaktion verhindert werden. Bei -25°C war das gesamte Material flüssig. Anschließend wurde das Gefäß mit einem weiteren verbunden, in dem sich Quecksilber zur Beseitigung von überschüssigem Brom befand. Die gesamten flüchtigen Anteile der Bromierung wurden dann unter Pumpen in dieses Hg-Gefäß kondensiert. Nach Abschmelzen des Bromierungsgefäßes und Brombeseitigung durch Hg wurde dieses Gefäß an die HV-Apparatur gebracht und die flüchtigen Produkte abgezogen. In dem Bromierungsgefäß hinterblieb ein beträchtlicher Rückstand, der nicht weiter untersucht wurde.

Gewicht des Gefäßes K mit der Lösung	49.2380 g
Gewicht des Gefäßes K mit Hexan und Hg	49.0850 g
Gewicht des Zersetzungsproduktes	0.1530 g

6. Aufarbeitung der flüchtigen Bromierungsprodukte

Das Gemisch wurde über ein -78° - und ein -120° -Bad fraktioniert kondensiert. Folgende Produkte wurden isoliert:

a. Bromwasserstoff

Die Substanz, die das -120° -Bad passierte, wurde gewogen, es waren 6.5 mg. Weitere Untersuchungen wurden nicht durchgeführt, da es sich dabei nur um HBr (0.08 mMol) handeln konnte (vgl. Versuch 3, Abschnitt 6; S. 52).

b. Dimethyldibromsilan me_2SiBr_2

In der auf -78°C gekühlten Falle hinterblieb eine Substanz, die über ein -20° -, ein -50° - und ein -78° -Bad fraktioniert kondensiert wurde. Lediglich in der auf -50°C gekühlten Falle hinterblieb eine Substanz, die eine 0⁰-Tension von 7.9 Torr besaß. Das Gewicht betrug 118.7 mg = 5.44 mMol me_2SiBr_2 . Andere flüchtige Produkte konnten nicht festgestellt werden.

Bestimmung des Molekulargewichtes:

$t = 77.8^{\circ}\text{C}$ $p = 104.1$ Torr $v = 119.5$ ml $g = 118.7$ mg

Molekulargewicht gef. 208.8 ber. für me_2SiBr_2 : 217.99.

7. Auswertung des Versuches

Einwaage	1.4379 g = 10.34 mMol me_2HSiBr
Zurückgewonnen wurden	0.4397 g = 3.16 mMol "
Umgesetzt wurden	0.9982 g = 7.18 mMol "

In Form dieser 998.2 mg me_2HSiBr wurden 424.5 mg me_2HSi eingesetzt. Davon wurden 421.5 mg in Form der flüchtigen Reaktionsprodukte me_2SiH_2 (169.3 mg), $\text{me}_4\text{Si}_2\text{H}_2$ (70.0 mg), $\text{me}_6\text{Si}_3\text{H}_2$ (9.0 mg), $\text{me}_8\text{Si}_4\text{H}_2$ (20.2 mg) und des nichtflüchtigen Rückstandes (153.0 mg) erfaßt.

Die Wasserstoffbilanz sieht folgendermaßen aus:

Ausgangsprodukt:

flüchtige Reaktionsprodukte:

0.9982 g = 7.18 mMol me_2HSiBr = 7.18 mVal H	169.3 mg me_2SiH_2 = 5.64 mVal H
	70.0 mg $\text{me}_4\text{Si}_2\text{H}_2$ = 1.18 mVal H
	9.0 mg $\text{me}_6\text{Si}_3\text{H}_2$ = 0.10 mVal H
	20.2 mg $\text{me}_8\text{Si}_4\text{H}_2$ = 0.16 mVal H
angewandt:	7.18 mVal H, wiedergefunden: 7.08 mVal H.

Bei der Bromierung des nichtflüchtigen Rückstandes wurden 6.9 mg HBr gefunden, das entspricht 0.08 mVal H (wohl in Form von 0.04 mMol $\text{me}_{10}\text{Si}_5\text{H}_2$), so daß die Wasserstoffbilanz der Reaktion so aussieht:

eingesetzt wurden 7.18 mVal H, gefunden wurden 7.16 mVal H.

Bezieht man das Ergebnis auf den Si-Gehalt der einzelnen Produkte, so erhält man folgendes Bild:

eingesetzt wurden 7.18 mMol Si, gefunden wurden 4.47 mMol Si

$$\text{me}_2\text{SiH}_2 = 2.82 \text{ mMol Si}$$

$$\text{me}_4\text{Si}_2\text{H}_2 = 1.18 \text{ mMol Si}$$

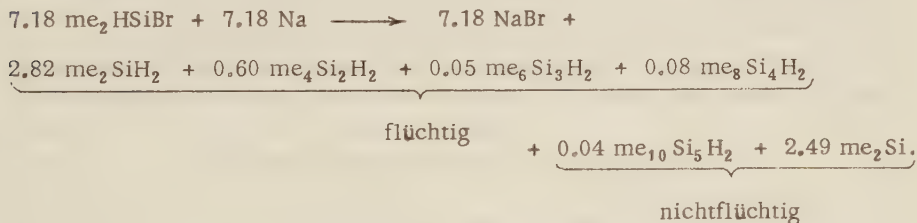
$$\text{me}_6\text{Si}_3\text{H}_2 = 0.15 \text{ mMol Si}$$

$$\text{me}_8\text{Si}_4\text{H}_2 = 0.32 \text{ mMol Si}.$$

Das fehlende Silicium (2.71 mMol) ist in dem nichtflüchtigen Anteil zu suchen. Bei Vernachlässigung des geringen Wasserstoffgehaltes dieses Materials und bei Zugrundelegung der me-Bilanz ergibt sich, daß es sich hier in der Hauptsache um $(\text{me}_2\text{Si})_x$ handelte.

2.71 mMol me_2Si besitzen ein Gewicht von 157 mg; der nichtflüchtige Anteil wog 153.0 mg.

Insgesamt läßt sich aus den Experimentalbefunden folgende Bilanzgleichung ableiten:



8. Verhalten der Si-Hg-Verbindungen gegen Chlorwasserstoff

Ein Kölbchen mit einer Hexanlösung von Si-Hg-Verbindungen aus einem anderen Versuch wurde über ein Zerschlagventil an die HV-Apparatur angeschlossen. Es war mit schwarzem Papier umhüllt. Das Ventil wurde geöffnet und das Lösungsmittel abgezogen. Aus einem Vorratskolben wurden 1.068 mMol HCl einkondensiert. Nach einigen Minuten wurde der Chlorwasserstoff wieder abgezogen und das Papier entfernt. Das vorher orange-gelb gefärbte Produkt war infolge Hg-Ausscheidung grau gefärbt. Der abgezogene Chlorwasserstoff wurde über ein -120° -Bad fraktioniert kondensiert. In der Falle blieben Spuren einer nicht zu identifizierenden Substanz zurück. 1.045 mMol HCl wurden zurück-

gewonnen, demnach betrug der Verbrauch an HCl 0.023 mMol. Aufgrund dieses Versuches, vergleichende Versuche ergaben ähnliche Resultate, muß angenommen werden, daß es sich bei dem orange-gelb gefärbten Produkt um höhere Si-Hg-Verbindungen handelt.

C. Versuch 3

Über eine Reaktion von Dimethylmonobromsilan mit Natriumamalgam, bei der keine Si-Hg-Verbindungen faßbar waren

1. Durchführung der Umsetzung

Für diese Umsetzung wurden 3.2182 g = 23.14 mMol me_2HSiBr und 3 ml 1proz. Natriumamalgam (= 17.7 mMol Na) eingesetzt. Da 1proz. Hg/Na bei Zimmertemperatur fest ist, wurde es geschmolzen und heiß eingefüllt. Das Molverhältnis von Na : Br betrug 1 : 1.3 (Na-Unterschuß). Nach 36stündigem Schütteln bei Zimmertemperatur war das gesamte Umsetzungsgut (grau-schwarze Masse) fest; beim Stehenlassen konnte keine gelbe Lösung festgestellt werden.

2. Isolierung der Reaktionsprodukte

Die Isolierung erfolgte auf die gleiche Weise wie bei den vorherigen Versuchen. Nach Ansetzen des Kölbchens K (Abb. 4) für die Aufnahme von nicht-flüchtigen Reaktionsprodukten wurde die Ampulle R (Abb. 3) geöffnet, die flüchtigen Substanzen in die HV-Apparatur abgezogen, Hexan in das Umsetzungsgefäß R einkondensiert und abgeschmolzen (Aufarbeitung der Hexanlösung S. 51).

3. Aufarbeitung der flüchtigen Reaktionsprodukte

Die flüchtigen Reaktionsprodukte wurden zunächst über ein -25° -, ein -78° - und ein -90° -Bad fraktioniert kondensiert (das Schema der Aufarbeitung s. Versuch 2, Abschnitt 4.).

a. Dimethylsilan

Die Tension dieser Substanz, die das -90° -Bad passierte, betrug bei -78°C 31.2 Torr, sie wog 88.2 mg.

Die Bestimmung des Molekulargewichtes ergab:

$$t = 20.8^{\circ}\text{C} \quad p = 221.5 \text{ Torr} \quad v = 119.5 \text{ ml} \quad g = 88.2 \text{ mg}$$

$$\text{Molekulargewicht gef. } 61.2 \quad \text{ber. für } \text{me}_2\text{SiH}_2: 60.17.$$

Zu dieser Fraktion wurde noch die Spitze der Destillation von b. (10.7 mg) gegeben. Das Gesamtgewicht betrug jetzt 98,9 mg = 1.65 mMol me_2SiH_2 .

b. Dimethylmonobromsilan

Diese Substanz, die im -90° -Bad zurückgehalten wurde, wurde isotherm aus 0°C und bei einer Heizspannung von 1 V destilliert. An die Destillation wurde eine mit -90°C gekühlte Falle angeschlossen. Bei einem Kompensationsdruck von 188 Torr begann die Destillation, bei 72 Torr ging die Hauptmenge über, bei 63 Torr wurde die Destillation beendet. Die 0° -Tension der Hauptfraktion betrug 67,2 Torr. Die Spitzenfraktion, die das -90° -Bad passierte, hatte eine Tension bei -78°C von 29,0 Torr, sie wog 10,7 mg und wurde zu a. gegeben.

Das Gesamtgewicht an unumgesetztem me_2HSiBr (einschließlich 32,3 mg Spitzenfraktion von c.) betrug 2,3392 g. Es hatten sich somit 3,2182-2,3392 = 0,8790 g me_2HSiBr umgesetzt, entsprechend einem verhältnismäßig geringen Umsatz an Na.

c. Die Substanzen, die im -78° -Bad zurückgehalten wurden.

Dieses Gemisch wurde über ein -55° -Bad fraktioniert kondensiert.

Tetramethyldisilan

Die Fraktion, die das -55° -Bad passiert hatte, wurde isotherm bei $+10^\circ\text{C}$ und bei 1 V Heizspannung destilliert. Der Druck bei Beginn der Destillation lag bei 130 Torr, der Anteil, der bis 105 Torr übergang, besaß eine 0° -Tension von 62, Torr, er wurde zu b. gegeben. Das Gewicht betrug 32,2 mg.

Der Rückstand der Destillation besaß eine 0° -Tension von 31 Torr. Das Gewicht betrug 93,5 mg = 0,79 mMol $\text{me}_4\text{Si}_2\text{H}_2$. Von der Spitze dieser Fraktion wurde das Molekulargewicht bestimmt:

$$t = 40,0^\circ\text{C} \quad p = 32,2 \text{ Torr} \quad v = 119,5 \text{ ml} \quad g = 25,4 \text{ mg}$$

$$\text{Molekulargewicht gef. } 128,8 \quad \text{ber. für } \text{me}_4\text{Si}_2\text{H}_2: 118,33.$$

Der Schmelzpunkt dieser Substanz lag bei -92° bis -98°C . Aus diesen Tatsachen ist zu entnehmen, daß es sich hierbei nicht um reines $\text{me}_4\text{Si}_2\text{H}_2$ handelte. Durch mehrmaliges Fraktionieren gelang es, eine Substanz mit einem Schmelzpunkt von -92° bis -93°C und einer Tension bei 0°C von 21,8 Torr zu bekommen. Das Molekulargewicht lag bei:

$$t = 46,4^\circ\text{C} \quad p = 85,8 \text{ Torr} \quad v = 119,5 \text{ ml} \quad g = 60,0 \text{ mg}$$

$$\text{Molekulargewicht gef. } 116,1 \quad \text{ber. für } \text{me}_4\text{Si}_2\text{H}_2: 118,33.$$

Die Dampfdruckkurve wurde aufgenommen:

$t (^{\circ}\text{C})$	$p (\text{Torr})$	$\frac{1}{T} \cdot 10^{-3}$
16.8	55.0	3.448
22.3	70.4	3.385
26.3	84.3	3.339
29.4	96.6	3.305
34.6	118.5	3.259
36.6	129.9	3.227
41.2	154.6	3.181
45.2	181.0	3.141

Aus den Werten $t = 16.8^{\circ}\text{C}$ und $t = 45.2^{\circ}\text{C}$ wurde die Dampfdruckgleichung bestimmt: $\log p = -1685.0/T + 7.5508$. Der aus der Gleichung extrapolierte Siedepunkt lag bei 187.6°C .

Hexamethyltrisilan

Das Gewicht der Substanz, die im -55°C -Bad zurückgehalten wurde, betrug $73.5 \text{ mg} = 0.42 \text{ mMol } \text{me}_6\text{Si}_3\text{H}_2$, die Tension bei 0°C 3 Torr. Der Schmelzbereich lag zwischen -63°C und -71°C .

Bestimmung des Molekulargewichtes:

$t = 76.6^{\circ}\text{C}$ $p = 47.8 \text{ Torr}$ $v = 119.5 \text{ ml}$ $g = 50.0 \text{ mg}$

Molekulargewicht gef. 190.5 ber. für $\text{me}_6\text{Si}_3\text{H}_2$: 176.49.

Die Reinigung dieser Substanz erfolgte so, daß jeweils geringe Mengen des Dampfes abgezogen wurden. Nach Einstellen des Gleichgewichtes wurde wiederum durch Öffnen des Ventils etwas Substanz abgezogen. Auf diese Weise wurde durch mehrmaliges Wiederholen ein Schmelzintervall von -65° bis -70°C erreicht. Diese Messung ist der Bestimmung der 0° -Tension vorzuziehen. Die Dampfdruckkurve dieser Fraktion wurde aufgenommen:

$t (^{\circ}\text{C})$	$p (\text{Torr})$	$\frac{1}{T} \cdot 10^{-3}$
15.6	5.6	3.463
21.0	7.7	3.399
27.0	10.4	3.331
36.7	16.8	3.227
42.7	22.1	3.166
49.8	30.6	3.090
57.0	41.6	3.028
66.4	60.8	2.945

Das Abziehen wurde nochmals wiederholt. Die Substanz, die zurückblieb, hatte einen Schmelzpunkt von -68° bis -69°C . Das Molekulargewicht wurde bestimmt:

$$t = 57.8^{\circ}\text{C} \quad p = 18.9 \text{ Torr} \quad v = 119.5 \text{ ml} \quad g = 18.6 \text{ mg}$$

Molekulargewicht gef. 169.8 ber. für $\text{me}_6\text{Si}_3\text{H}_2$: 176.49.

Die Dampfdruckkurve wurde aufgenommen:

$t (^{\circ}\text{C})$	$p (\text{Torr})$	$\frac{1}{T} \cdot 10^{-3}$
16.0	5.4	3.458
21.6	6.7	3.392
28.6	9.8	3.313
37.1	15.1	3.223
42.6	20.0	3.167
48.3	26.6	3.110
56.0	37.7	3.028
65.8	55.2	2.950

d. Oktamethyltetrasilan

Diese Substanz wurde im -25° -Bad zurückgehalten. Beim Einfrieren mit flüssiger Luft erstarrte sie glasig. Das Gewicht betrug $49.9 \text{ mg} = 0.23 \text{ mmol}$ $\text{me}_8\text{Si}_4\text{H}_2$. Die IR-Aufnahme wurde durchgeführt (s. Tabelle).

4. Gewinnung des nichtflüchtigen Rückstandes

Die Gewinnung der nichtflüchtigen Reaktionsprodukte ist schon beschrieben worden (vgl. Versuche 1 und 2, Abschnitt 2). Nachdem die Hexan-Lösung in das Gefäß U gegossen worden war, in dem die Bromierung vorgenommen werden sollte, wurde das Hexan abgezogen. Es hinterblieb eine farblose, ölige, klare Flüssigkeit, die beim Einfrieren glasig erstarrte. Das Gewicht betrug 50.3 mg .

5. Bromierung des nichtflüchtigen Rückstandes

Die Durchführung der Bromierung erfolgte auf die gleiche Weise wie bei den vorausgegangenen Versuchen (vgl. Versuche 1 und 2, Abschnitt 5). Nach Einkondensieren des Broms und Abschmelzen wurde das Umsetzungsgefäß U in ein auftauendes Methanol-Kältebad getaucht. Bei -20°C wurde das Gefäß aus dem Bad genommen. Zur Beseitigung des überschüssigen Broms wurden die flüchtigen Produkte in ein Hg-Gefäß abgezogen, dabei wurden bei Zimmertemperatur flüchtige Kristalle festgestellt.

6. Die Bromierungsprodukte

Das gesamte Reaktionsgemisch wurde über ein 0° -Bad und ein -78° -Bad fraktioniert kondensiert. Die Hauptmenge der Kristalle blieb in dem 0° -Bad, ein geringer Teil befand sich neben einer Flüssigkeit in der mit -78°C gekühlten Falle. Folgende Substanzen wurden isoliert:

a. Bromwasserstoff

Es wurden $10.3 \text{ mg} = 0.12 \text{ mMol HBr}$ gefunden, die das -78° -Bad passierten. Die Bestimmung des Molekulargewichtes erfolgte im Tensionsmeßrohr:

$$\begin{array}{llll} t = 21.5^{\circ}\text{C} & p = 188.8 \text{ Torr} & v_0 = 38.6 \text{ ml} & g = 10.3 \text{ mg} \\ & \underline{p_0 = 144.8 \text{ Torr}} & \underline{v_p = 14.9 \text{ ml}} & \\ & p_s = 44.0 \text{ Torr} & v = 53.5 \text{ ml} & \end{array}$$

Molekulargewicht gef. 80.5 ber. für HBr: 80.92.

b. Dimethyldibromsilan

Durch Fraktionieren der -78° -Fraktion über ein -25° -Bad konnte die Flüssigkeit von den Kristallen abgetrennt werden. Sie besaß eine 0° -Tension von 7.5 Torr. Das Gewicht betrug $16.2 \text{ mg} = 0.07 \text{ mMol } \text{me}_2\text{SiBr}_2$.

Bestimmung des Molekulargewichtes

$$t = 67.2^{\circ}\text{C} \quad p = 13.6 \text{ Torr} \quad v = 119.5 \text{ ml} \quad g = 16.2 \text{ mg}$$

Molekulargewicht gef. 210.8 ber. für me_2SiBr_2 : 217.99.

c. Tetramethyldibromdisilan $\text{me}_4\text{Si}_2\text{Br}_2$

Die in dem 0° -Bad zurückgehaltenen farblosen Kristalle besaßen einen Schmelzpunkt von 57° - 58°C und waren in der HV-Apparatur flüchtig.

Die Dampfdruckkurve wurde aufgenommen:

$t (^{\circ}\text{C})$	$p (\text{Torr})$	$\frac{1}{T} \cdot 10^{-3}$
39.3	3.9	3.200
48.4	5.8	3.109
59.0	10.6	3.010
69.4	17.0	2.919
78.0	21.6	2.858
88.6	22.8	2.764 (Die Substanz war hier restlos verdampft).

Aus dem letzten Wert wurde das Molekulargewicht bestimmt:

$$t = 88.6^{\circ}\text{C} \quad p = 22.8 \text{ Torr} \quad v = 119.5 \text{ ml} \quad g = 32.6 \text{ mg}$$

Molekulargewicht gef. 269,8 ber. für $\text{me}_4\text{Si}_2\text{Br}_2$: 276,15.

Durch Hydrolyse wurde über den dabei entwickelten Bromwasserstoff der Bromwert des $\text{me}_4\text{Si}_2\text{Br}_2$ bestimmt. Ein wenig Wasser wurde zu diesem Zweck zu den Kristallen kondensiert. Nach beendeter Umsetzung wurden die flüchtigen Produkte in eine Falle kondensiert, in der sich auf Glaswolle P_2O_5 befand. Auf diese Weise wurde alles Wasser beseitigt und anschliessend der Bromwasserstoff volumetrisch bestimmt. Bei der Hydrolyse entstand ein zähes Öl, das bei Zimmer-temperatur nicht flüchtig war, es handelte sich wohl um $(-\text{me}_2\text{Si}-\text{me}_2\text{Si}-\text{O}-)_2$.

Bestimmung der HBr-Menge

$$\begin{array}{llll} t = 16.4^{\circ}\text{C} & p = 204.8 \text{ Torr} & v_{\text{O}} = 38.6 \text{ ml} & \\ & p_{\text{O}} = 136.0 \text{ Torr} & v_{\text{P}} = 16.2 \text{ ml} & \\ & p_{\text{S}} = 68.8 \text{ Torr} & v_{\text{S}} = 54.8 \text{ ml.} & \end{array}$$

Das sind 0,209 mMol HBr. Bei einer Einwaage von 32.6 mg $\text{me}_4\text{Si}_2\text{Br}_2$ = 0.118 mMol hätten 0.236 mMol HBr gefunden werden müssen.

7. Auswertung des Ergebnisses

Einwaage	3.2182 g = 23.14 mMol me_2HSiBr
Zurückgewonnen wurden	2.3392 g = 16.82 mMol "
Umgesetzt wurden	0.8790 g = 6.32 mMol " .

In Form dieser 879.0 mg me_2HSiBr wurden 373.7 mg me_2HSi eingesetzt. Davon wurden 366.1 mg in Form der flüchtigen Reaktionsprodukte me_2SiH_2 (98.9 mg), $\text{me}_4\text{Si}_2\text{H}_2$ (93.5 mg), $\text{me}_6\text{Si}_3\text{H}_2$ (73.5 mg), $\text{me}_8\text{Si}_4\text{H}_2$ (49.9 mg) und des nichtflüchtigen Rückstandes (50.3 mg) erfaßt.

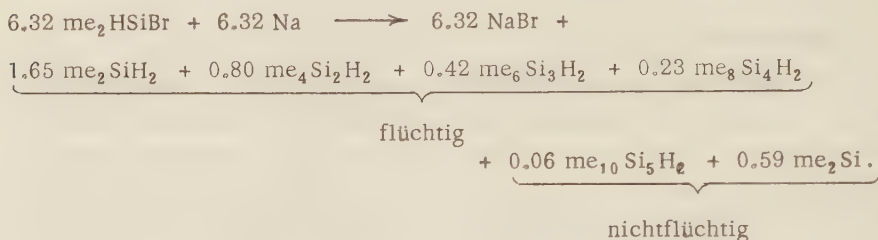
Die Wasserstoffbilanz sieht folgendermaßen aus:

Ausgangsprodukt:

0.8790 g = 6.32 mMol me_2HSiBr = 6.32 mVal H	98.9 mg me_2SiH_2 = 3.30 mVal H
	93.5 mg $\text{me}_4\text{Si}_2\text{H}_2$ = 1.58 mVal H
	73.5 mg $\text{me}_6\text{Si}_3\text{H}_2$ = 0.84 mVal H
	49.9 mg $\text{me}_8\text{Si}_4\text{H}_2$ = 0.46 mVal H
6.32 mVal H	6.18 mVal H.

Bei der Bromierung des nichtflüchtigen Rückstandes wurden 0.12 mMol HBr = 0.12 mVal H gefunden. Das vervollständigt die Wasserstoffbilanz bei den Reaktionsprodukten auf 6.30 mVal.

Insgesamt läßt sich aus den Experimentalbefunden folgende Bilanzgleichung ableiten:



III. Einwirkung von Natriumamalgam auf Dimethyldibromsilan me_2SiBr_2

1. Durchführung der Umsetzung

Die Versuche wurden auf die schon bekannte Weise durchgeführt. Zur Umsetzung gelangten bei dem beschriebenen Versuch $1.5928 \text{ g} = 7.30 \text{ mmol}$ me_2SiBr_2 , die 48 Stunden lang mit 2 ml 0.6proz. Natriumamalgam ($= 7.2 \text{ mmol Na}$) (Molverhältnis $\text{Na} : \text{Br} = 1 : 0.5$) bei Zimmertemperatur unter Ausschluß von Licht geschüttelt wurden. Nach beendeter Umsetzung war auch hier durch das Auftreten der gelben Farbe der überstehenden Lösung erkennbar, daß eine Si-Hg-Synthese erfolgt war.

2. Isolierung der Reaktionsprodukte

An das Reaktionsgefäß R (Abb. 3) wurde ein Kölbchen K (Abb. 4) angesetzt. Nach Anbringen des Systems an die HV-Apparatur und Öffnen des Zerschlagventils wurden die flüchtigen Produkte unter Pumpen in die Apparatur abgezogen. In das Kölbchen K wurde Hexan einkondensiert, dann wurde abgeschmolzen.

Die Si-Hg-Verbindungen wurden auf die gleiche Weise von dem NaBr und Hg/Na abgetrennt, wie es bei den Umsetzungsprodukten von me_2HSiBr mit Hg/Na beschrieben wurde (S. 35 ff.).

3. Aufarbeitung der flüchtigen Reaktionsprodukte

Von dem gesamten flüchtigen Material der Umsetzung wurden drei Proben entnommen, deren 0° -Tensionen bestimmt wurden:

Spitzenfraktion:	7.0 Torr
Mittelfraktion:	6.9 Torr
Rückstand:	6.7 Torr.

Aufgrund dieser Identitätsprobe ist anzunehmen, daß es sich bei dem abgezogenen Produkt um unverbrauchtes me_2SiBr_2 handelte. Von dem Rückstand wurde das Molekulargewicht bestimmt:

$$t = 60.0^\circ\text{C} \quad p = 15.7 \text{ Torr} \quad v = 119.5 \text{ ml} \quad g = 20.0 \text{ mg}$$

$$\text{Molekulargewicht gef. } 221.4 \quad \text{ber. für } \text{me}_2\text{SiBr}_2: 217.99.$$

Das Gesamtgewicht des abgezogenen me_2SiBr_2 betrug 1.3355 g, es hatten sich also trotz des Na-Überschusses nur $1.5928 - 1.3355 = 0.2573 \text{ g}$ me_2SiBr_2 umgesetzt.

4. Sublimationsversuch an den Si-Hg-Verbindungen, Photolyse

Das gesamte nichtflüchtige Produkt dieses Versuches wurde der Sublimation unterworfen. Die bei der Sublimation der Si-Hg-Verbindungen aus me_2HSiBr und Hg/Na gemachten Erfahrungen wurden hier angewendet (s. Versuch 2, Abschnitt 3). Die Sublimation wurde im Dunkeln durchgeführt. Nach einstündigem Erwärmen im Wasserbad - das Hexan war selbstverständlich vorher abgezogen worden - waren in der mit Trockeneis gekühlten Zone Kristalle erkennbar, die grün-gelb gefärbt waren. Nach weiteren zwei Stunden waren insgesamt nur geringe Mengen der Si-Hg-Verbindungen in der Kühlzone feststellbar. Der Versuch wurde abgebrochen und das Gefäß dem Tageslicht ausgesetzt. Dabei zerfielen die sublimierten Kristalle unter Entfärbung und Hg-Abscheidung sehr schnell, die Färbung im Kölbchen war noch nach einer Stunde schwach erkennbar. Neben Hg entstand dabei eine wachsartige, trübe Masse.

5. Bromierung des Zersetzungsproduktes der Si-Hg-Verbindungen

Auch hier wurde die Bromierung mit dem Hg-freien Zersetzungsprodukt durchgeführt. Die Hexanlösung des Produkts wurde zu diesem Zweck durch ein Frittenrohr in das Bromierungsgefäß U (Abb. 5) filtriert. Nach Abziehen des Lösungsmittels wurde Brom zukondensiert. Die Bromierung wurde bei -20°C vorgenommen, das überschüssige Brom wurde nach Beendigung der Reaktion mit Hg beseitigt. Dann wurden die flüchtigen Substanzen in die HV-Apparatur abgezogen.

Über die Bestimmung des Gewichtes von nichtflüchtigen Substanzen wurde schon S. 45 berichtet. Es wurden 67.4 mg Zersetzungsprodukt für die Bromierung eingesetzt. Das sind 1.16 mMol, wenn für die Berechnung des Molekulargewichtes $(\text{me}_2\text{Si})_n$ ($n = 1$) zugrunde gelegt wird.

Dimethyldibromsilan me_2SiBr_2 . Das abgezogene Produkt wurde über ein -78°C -Bad fraktioniert kondensiert. Die gesamte Substanz wurde zurückgehalten. Die 0° -Tension betrug 6.9 Torr, das Gewicht 66.9 mg (ein beträchtlicher Teil an

nichtflüchtigem Material, der nicht weiter untersucht wurde, blieb in dem Bromierungsgefäß.

Bestimmung des Molekulargewichtes:

$$t = 85.8^{\circ}\text{C} \quad p = 55.9 \text{ Torr} \quad v = 119.5 \text{ ml} \quad g = 66.9 \text{ mg}$$

$$\text{Molekulargewicht gef. } 224.1 \quad \text{ber. für } \text{me}_2\text{SiBr}_2: 217.99.$$

Bei vollständiger Bromierung bzw. Aufspaltung der Si-Si-Bindungen durch Brom hätten 1.16 mMol $(\text{me}_2\text{Si})_n$ 253 mg me_2SiBr_2 ergeben müssen, es wurden aber nur 66.9 mg = 26.4% an flüchtigem me_2SiBr_2 gefunden.

6. Ergebnis des Versuches

Eingesetzt wurden	1.5928 g = 7.30 mMol me_2SiBr_2
Zurückgewonnen wurden	1.3355 g = 6.13 mMol "
Umgesetzt wurden	0.2573 g = 1.17 mMol " .

Den 257.3 mg me_2SiBr_2 entsprechen 68.0 mg me_2Si . An nichtflüchtigem, Hg-freiem Zersetzungsprodukt wurden 67.4 mg $(\text{me}_2\text{Si})_n$ = 1.16 mMol gefunden. Das bedeutet, daß nicht anzunehmen ist, daß bei dieser Reaktion flüchtige Reaktionsprodukte auftraten.

7. Verhalten der Si-Hg-Verbindungen gegen Chlorwasserstoff

Eine Probe der Si-Hg-Verbindungen aus einem anderen Versuch wurde mit HCl umgesetzt.

Ein mit schwarzem Papier umkleidetes Kölbchen, in dem sich eine Hexanlösung der Hg-Verbindungen befand, wurde an die HV-Apparatur angesetzt. Das Hexan wurde abgezogen und etwas HCl-Gas einkondensiert. Nach dem Auftauen setzte die Reaktion sofort ein, dabei erfolgte Hg-Ausscheidung bzw. Entfärbung der Substanz. Das Flüchtige wurde abgezogen und über ein -120° -Bad fraktioniert. HCl passierte die Falle, während in der Falle Spuren einer Flüssigkeit blieben, die nicht untersucht werden konnten.

An HCl wurden eingesetzt:

$$\begin{array}{rcl} t = 18.1^{\circ}\text{C} & p = 593.1 \text{ Torr} & v_o = 38.6 \text{ ml} \\ & p_o = 131.1 \text{ Torr} & v_p = 46.9 \text{ ml} \\ & \hline & p_s = 462.0 \text{ Torr} & v_s = 85.5 \text{ ml.} \end{array}$$

$$n = 2.175 \text{ mMol.}$$

An HCl wurden zurückgewonnen:

$$\begin{array}{rclcl}
 t = 17.8^{\circ}\text{C} & p & = 569.3 \text{ Torr} & v_{\text{O}} & = 38.6 \text{ ml} \\
 & p_{\text{O}} & = 130.8 \text{ Torr} & v_{\text{P}} & = 44.9 \text{ ml} \\
 & \hline
 & p_{\text{S}} & = 438.5 \text{ Torr} & v_{\text{S}} & = 83.5 \text{ ml.}
 \end{array}$$

$$n = 2.018 \text{ mMol.}$$

Es wurden demnach 0,157 mMol HCl bei der Umsetzung verbraucht.

Anschließend an die HCl-Reaktion wurde das Produkt von ausgeschiedenem Quecksilber durch Lösen mit Hexan und Filtrieren befreit. Das so gewonnene Material wurde auf die schon bekannte Art bromiert; von überschüssigem Brom wurden die flüchtigen Anteile mit Hg befreit. Es wurde nur der gebildete Bromwasserstoff bestimmt, der von den übrigen Bromierungsprodukten durch fraktionierte Kondensation über ein -100° -Bad abgetrennt wurde.

Die Bestimmung der Molzahl ergab:

$$\begin{array}{rclcl}
 t = 17.6^{\circ}\text{C} & p & = 197.1 \text{ Torr} & v_{\text{O}} & = 38.6 \text{ ml} \\
 & p_{\text{O}} & = 158.0 \text{ Torr} & v_{\text{P}} & = 15.5 \text{ ml} \\
 & \hline
 & p_{\text{S}} & = 39.1 \text{ Torr} & v_{\text{S}} & = 54.1 \text{ ml.}
 \end{array}$$

$$n = 0.147 \text{ mMol HBr.}$$

Daraus ergibt sich, daß bei der Einwirkung von HCl auf die Si-Hg-Verbindungen nur $0.157 - 0.147 = 0.01$ mMol HCl zu flüchtigen Verbindungen umgesetzt wurden. 0,147 mMol HCl reagierten mit den offensichtlich höheren Hg-Verbindungen unter Bildung nichtflüchtiger Produkte.

8. Thermisches Verhalten von $(\text{me}_2\text{Si})_n$

Eine andere Probe der Si-Hg-Verbindungen wurde durch Erhitzen im Trockenschrank bei 70°C zersetzt [†]). Durch Lösen in Hexan und Filtrieren durch eine Fritte wurde von dem dabei ausgeschiedenen Hg befreit. Dann wurde das Hexan abgezogen, wobei das Hg-freie Produkt flockig ausfiel. Bei Erwärmen auf 70°C schmolz das $(\text{me}_2\text{Si})_n$ zu einer klaren Flüssigkeit, die beim Abkühlen zu einer trüben, wachsartigen Masse erstarrte.

[†]) Es dauerte einen Tag lang, bis vollständige Entfärbung eingetreten war.

IV. Einwirkung von Natriumamalgam auf Monomethylmonobromsilan meH_2SiBr

A. Versuch 1

1. Durchführung der Umsetzung

Ein Reaktionsgefäß R (Abb. 3) wurde mit 3 ml 0.7proz. Hg/Na (= 12.4 mMol Na) und 1.8316 mg = 14.65 mMol meH_2SiBr gefüllt (Molverhältnis Na : Br = 1 : 1.2). Das Gefäß wurde 48 Stunden lang bei Zimmertemperatur geschüttelt; es war dabei mit schwarzem Papier umhüllt. Nach acht Tagen Stehenlassen (keine Gelbfärbung der Flüssigkeit) wurde das Gefäß an die HV-Apparatur angebracht und die flüchtigen Produkte abgezogen. In das Kölbchen K (Abb. 4), das an das Reaktionsgefäß angesetzt worden war, wurde zum Herauslösen von nicht-flüchtigem Material Hexan einkondensiert. Dann wurde abgeschmolzen.

2. Aufarbeitung der flüchtigen Produkte

Die flüchtigen Produkte wurden über ein -78° -Bad fraktioniert kondensiert. In der Falle hinterblieben Spuren einer Substanz, die nicht weiter aufgearbeitet werden konnte. Die Produkte, die das Bad passiert hatten, wurden isotherm destilliert. Die Destillation erfolgte aus einem -78° -Bad bei 1 V Heizspannung. Bei einem Druck von 252 Torr wurde begonnen, bei 232 Torr wurde die Vorlage gewechselt.

a. Monomethylsilan meSiH_3

Der Anteil, der bei einem Druck von 252-232 Torr übergegangen war, hatte eine -78° -Tension von 244.2 Torr. Das Gewicht betrug 284.9 mg = 6.17 mMol meSiH_3 .

Bestimmung des Molekulargewichtes:

$t = 21.18^\circ\text{C}$ $p = 71.8 \text{ Torr}$ $v = 119.5 \text{ ml}$ $g = 22.5 \text{ mg}$

Molekulargewicht gef. 48.1 ber. 46.14.

b. Monomethylmonobromsilan meH_2SiBr

Die Tension der Substanz, die bei der Destillation in der Kolonne zurückblieb, betrug bei 0°C 199.5 Torr, aus der Dampfdruckgleichung von meH_2SiBr errechnet sich ein Druck von 189.7 Torr. Das Gewicht an unumgesetztem meH_2SiBr war 0.3892 g, entsprechend einem Verbrauch von $1.8316 - 0.3892 = 1.4424 \text{ g meH}_2\text{SiBr} = 93\% \text{ d.Th.}$, bezogen auf das angewandte überschüssige Na.

3. Gewinnung des nichtflüchtigen, löslichen Produktes

Die Extraktion des nichtflüchtigen Produktes mit Hexan aus dem Umsetzungsgefäß R wurde in der schon bekannten Weise vorgenommen. In dem Umsetzungsgefäß hinterblieb neben dem Hg ein weißes Pulver, das nicht weiter untersucht wurde.

Zur Gewichtsbestimmung wurde an das Kölbchen K (Abb. 4), in dem sich die Lösung befand, ein Kernschliff angesetzt. Dann wurde das Gefäß gewogen. Über einen Schliff, der eine Verbindung zur HV-Apparatur trug, wurde es mit einem weiteren Gefäß U verbunden (Abb. 5). Nach sorgfältigem Trocknen und Evakuieren wurde K + U von der HV-Apparatur abgeschmolzen, das Zerschlagventil geöffnet und die Lösung in das zweite Gefäß U gegossen. Durch mehrmaliges Rückkondensieren des Hexans und Spülen des Kölbchens wurde das gesamte farblose Öl in das Gefäß U gewaschen. Dann wurde abgeschmolzen. Das Volumen des Kölbchens K wurde bestimmt. Über ein Zerschlagventil wurde eine Verbindung zur HV-Apparatur hergestellt, das Hexan abgezogen und das Gefäß U, in dem sich nunmehr nur noch das nichtflüchtige Öl befand, abgeschmolzen. Das Hexan wurde gewogen.

Gewicht des Gefäßes K mit Lösung	41.4259 g
Gewicht des leeren Gefäßes K	39.8070 g
	1.6189 g
Korrektur (Luftvolumen 18.17 ml)	0.0218 g
	1.6407 g
Gewicht des Hexans	1.3928 g
Gewicht des Öles	0.2479 g, entsprechend 5.61 mMol, bezogen auf meSiH .

4. Ergebnis des Versuches

Eingesetzt wurden	1.8316 g = 14.65 mMol meH_2SiBr
Zurückgewonnen wurden	0.3892 g = 3.11 mMol "
Umgesetzt wurden	1.4424 g = 11.54 mMol " .

1.4424 g = 11.54 mMol meH_2SiBr wurden umgesetzt = 23.08 mVal Wasserstoff. Im gefundenen meSiH_3 (284.9 mg = 6.17 mMol) waren $3 \cdot 6.17 = 18.51$ mVal Wasserstoff, das sind 80.4% des in Form von meH_2SiBr umgesetzten Wasserstoffs. Der restliche Wasserstoff mußte im nichtflüchtigen Produkt enthalten sein.

In Form der 1.4424 g meH_2SiBr wurden 519 mg meH_2Si eingesetzt. Die Reaktionsprodukte wogen 532.8 mg (284.9 mg meSiH_3 und 247.9 mg nichtflüchtiger

Rückstand). Nimmt man an, daß nicht mehr als 75% (gef. 80%) des Wasserstoffs in Form von meSiH_3 auftreten (S. 20), korrigiert sich das meSiH_3 -Gewicht auf 267.2 mg (Differenz vielleicht etwas Hg), was ein Gesamtgewicht des Reaktionsproduktes von 515.1 mg ergibt.

B. Versuch 2

1. Durchführung der Umsetzung

Die Umsetzung von 1.7253 g = 13.80 mMol meH_2SiBr mit 3 ml 0.7proz. Hg/Na 12.5 mMol Na erfolgte wie bei Versuch 1. Das Molverhältnis von Na : Br betrug 1 : 1.1. Das Gefäß wurde 48 Stunden lang ohne Lichtschutz bei Zimmertemperatur geschüttelt. Die Aufarbeitung erfolgte wie bei Versuch 1. Die flüchtigen Substanzen wurden über ein -78°C -Bad fraktioniert, die Anteile, die das Bad passiert hatten, wurden isotherm bei -78°C und einer Heizspannung von 1 V destilliert. Die Destillation begann bei 275 Torr, bei 231 Torr wurde die Vorlage gewechselt.

2. Die Reaktionsprodukte

a. MeSiH_3 . Es handelte sich dabei um die Fraktion der Destillation, die zwischen 275-231 Torr übergang. Die Tension bei -78°C lag bei 251,8 Torr, das Gewicht betrug 264.6 mg = 5.76 mMol meSiH_3 .

b. meH_2SiBr . Der Anteil, der bei der Destillation in der Kolonne zurückblieb, hatte eine 0°C -Tension von 190.2 Torr (meH_2SiBr : 189.7 Torr). Das Gewicht betrug 153.2 mg = 1.22 mMol meH_2SiBr . Es waren also $1,7253 - 0.1532 = 1.5721$ g meH_2SiBr (12.58 mMol) in Reaktion getreten, entsprechend einem quantitativen Umsatz des Na.

c. Bei der fraktionierten Kondensation blieb in der auf -78°C gekühlten Falle eine viskose, beim Abkühlen mit flüssiger Luft glasig erstarrende Flüssigkeit mit einer Tension bei Zimmertemperatur (23.2°C) von 7.8 Torr. Das Gewicht der Substanz, die bei Zimmertemperatur leichtbeweglich war, betrug 68.1 mg. Die IR-Aufnahme zeigte die für Si-H- und Si-me-Bindungen charakteristischen Banden. An der Luft verbrannte diese Substanz (vgl. hierzu S. 61).

d. Das nichtflüchtige, farblose in Hexan lösliche Öl wurde auf die gleiche Weise isoliert wie bei Versuch 1. Das Gewicht betrug 282.7 mg. Die Substanz zersetzte sich an der Luft unter Rauchentwicklung. Die IR-Aufnahme zeigte Si-H- und Si-me-Banden.

e. In dem Umsetzungsgefäß blieb nach dem Extrahieren mit Hexan neben dem Hg ein weißes Pulver, das an der Luft ein wenig rauchte. Die IR-Aufnahme zeigte Banden für Si-H- und Si-me-Bindungen.

3. Ergebnis des Versuches

Eingesetzt wurden	1,7253 g = 13.80 mMol meH_2SiBr
Zurückgewonnen wurden	0,1532 g = 1.22 mMol "
Umgesetzt wurden	1,5721 g = 12.58 mMol " .

1,5721 g = 12,58 mMol meH_2SiBr wurden umgesetzt = 25,16 mVal Wasserstoff. Im gefundenen meSiH_3 (264,6 mg = 5,76 mMol) waren 17,28 mVal Wasserstoff enthalten, das sind 68,7% des umgesetzten Wasserstoffs. In den übrigen flüchtigen und nichtflüchtigen Produkten mußten also noch erhebliche Mengen Wasserstoff enthalten sein.

In Form der 1,5721 g meH_2SiBr wurden 566 mg meH_2Si eingesetzt. Die Reaktionsprodukte wogen 615,3 mg (264,5 mg meSiH_3 , 68,1 mg flüchtiges Produkt, 282,7 mg nichtflüchtiges Produkt). Das Übergewicht ist wohl auf etwas mitgewogenes Hg zurückzuführen.

C. Versuch 3

1. Durchführung der Umsetzung

1,3457 g = 10,76 mMol meH_2SiBr wurden mit 3 ml 0,7proz. Hg/Na = 12,4 mMol Na 48 Stunden lang bei Zimmertemperatur ohne Lichtausschluß geschüttelt. Das Molverhältnis von Na : Br betrug 1 : 0,9. Nach der Umsetzung wurde die Ampulle an die HV-Apparatur angesetzt, die flüchtigen Produkte wurden abgezogen und über ein -78° -Bad fraktioniert kondensiert. Der Anteil, der das Bad passierte, wurde isotherm bei -78°C und 1 V Heizspannung destilliert. Bei einem Druck von 251 Torr ging das gesamte Material über. Demnach war die Umsetzung des meH_2SiBr quantitativ verlaufen.

2. Die Reaktionsprodukte

a. meSiH_3 . Die Tension bei -78°C betrug 246,1 Torr. Das Gewicht war 250,7 mg = 5,43 mMol meSiH_3 .

b. Bei der fraktionierten Kondensation blieb in der mit -78°C gekühlten Falle die schon auf S. 60 erwähnte viskose Flüssigkeit, deren Tension bei Zimmertemperatur ($22,0^\circ\text{C}$) bei 6,2 Torr lag. Das Gewicht dieser Fraktion betrug 78,7 mg.

Die Dampfdruckkurve wurde aufgenommen:

$t (^{\circ}\text{C})$	$p (\text{Torr})$	$\frac{1}{T} \cdot 10^{-3}$	
23.2	7.8	3.373	
34.9	11.5	3.246	
40.85	15.5	3.184	
56.1	24.8	3.037	
69.7	38.2	2.916	
82.4	54.5	2.812	
94.6	62.9	2.719	(Die Substanz war restlos verdampft)
97.2	64.3	2.700	
109.5	67.8	2.613	
122.5	70.5	2.527	
97.94	65.2	2.695	
80.11	50.0	2.830	(Kondensation begann)
71.14	41.7	2.871	
57.45	27.8	3.024	
46.1	19.0	3.132	
37.9	14.7	3.214	

Die Molekulargewichtsbestimmung wurde im Dampfzustand durchgeführt:

$t = 120.5^{\circ}\text{C}$ $p = 50.0 \text{ Torr}$ $v = 119.5 \text{ ml}$ $g = 54.6 \text{ mg}$

Molekulargewicht gef. 219.3.

c. Das Gewicht des nichtflüchtigen, in Hexan löslichen Öls betrug 152.0 mg.

d. Nach dem Extrahieren des Öls mit Hexan aus dem Umsetzungsgefäß hinterblieb neben dem Hg ein weißes Pulver, das sich zum größten Teil in Wasser löste (NaBr).

3. Bromierung des flüchtigen Produktes

Die Durchführung von Bromierungsreaktionen wurden schon beschrieben (vgl. S. 45). 54.6 mg der Flüssigkeit (2, b) wurden eingesetzt. Das Auftauen des Kältebades, in das das Bromierungsgefäß getaucht wurde, dauerte 5 Stunden, dann wurde das Gefäß 12 Stunden bei Zimmertemperatur liegen gelassen. Nach der Bromierung wurde das überschüssige Brom mit Hg beseitigt. Dann wurden die flüchtigen Produkte außerhalb der Apparatur in hintereinander geschalteten Gefäßen U (Abb. 5) fraktioniert kondensiert. Die Bäder hatten folgende Temperaturen: -50°C , -110°C und -183°C . In dem Bromierungsgefäß hinterblieb eine nicht weiter untersuchte Substanz. Es wurde lediglich durch IR-Aufnahme festgestellt,

daß die Si-H-Bande bei 2100 cm^{-1} fehlte, die Si-mc-Bande bei 1250 cm^{-1} war sehr intensiv.

4. Die Bromierungsprodukte

a. Bromwasserstoff. In dem auf -183°C gekühlten Gefäß befanden sich $39,6\text{ mg} = 0,49\text{ mMol HBr}$.

b. In dem auf -110°C gekühlten Gefäß befand sich eine geringe Menge einer Substanz, die nicht identifiziert werden konnte.

c. Tetrabromdimethyldisilan $\text{me}_2\text{Si}_2\text{Br}_4$. Es wurden $100,2\text{ mg} = 0,246\text{ mMol}$ gefunden, der Schmelzpunkt lag bei $92^{\circ}\text{--}93^{\circ}\text{C}$. Die Kristalle waren bei Zimmertemperatur im HV noch flüchtig.

Bestimmung des Molekulargewichtes wurde im Dampfzustand durchgeführt.

$t = 83,0^{\circ}\text{C}$ $p = 10,8\text{ Torr}$ $v = 119,5\text{ ml}$ $g = 25,0\text{ mg}$

Molekulargewicht gef. $430,0$ ber. für $\text{me}_2\text{Si}_2\text{Br}_4$: $405,91$.

Der Bromgehalt wurde durch Hydrolyse über den dabei entwickelten Bromwasserstoff bestimmt. Zu diesem Zweck wurde zu $40,5\text{ mg}$ $\text{me}_2\text{Si}_2\text{Br}_4$ etwas Wasser zukondensiert. Nach einer Stunde wurden die flüchtigen Produkte zwecks Beseitigung des restlichen Wassers in eine Falle einkondensiert, in der P_2O_5 auf Glaswolle war. Zurück blieb ein weißes Produkt.

Der entwickelte Bromwasserstoff wurde bestimmt:

$t = 19,8^{\circ}\text{C}$	$p = 262,7\text{ Torr}$	$v_0 = 38,6\text{ ml}$
	$p_0 = 137,6\text{ Torr}$	$v_p = 20,7\text{ ml}$
	$p_s = 125,1\text{ Torr}$	$v = 59,3\text{ ml}$.

$n = 0,406\text{ mMol HBr}$; berechnet auf die Einwaage an $\text{me}_2\text{Si}_2\text{Br}_4$ von $40,5\text{ mg} = 0,099\text{ mMol}$ hätten $0,396\text{ mMol HBr}$ gefunden werden müssen.

5. Bromierung des nichtflüchtigen Produktes

Die Durchführung der Bromierung von nichtflüchtigen Substanzen ist schon beschrieben worden (vgl. S. 45). Nach Auftauen des Kältebades auf ca. 0°C wurde das Bromierungsgefäß herausgenommen und 12 Stunden bei Zimmertemperatur belassen. $152,0\text{ mg}$ des Öls(2, c) wurden mit Brom umgesetzt. Nach Beseitigung des überschüssigen Broms mit Quecksilber wurden die flüchtigen Bromierungsprodukte über ein -50° -, ein -110° - und ein -183° -Bad fraktioniert kondensiert. Das Fraktionieren erfolgte außerhalb der Apparatur in hintereinandergeschalteten Gefäßen U (Abb. 5), die über Abschmelzkapillaren miteinander

verbunden waren. Nach der Trennung wurde das -50° -Gefäß, in dem sich Kristalle befanden, abgeschmolzen. An Bromierungsprodukten wurden gefunden:

- a. Bromwasserstoff (-183° -Bad): 206.5 mg = 2.55 mMol.
- b. In dem auf -110°C gekühlten Gefäß waren geringe Flüssigkeitsmengen, die nicht identifiziert werden konnten.
- c. Tetrabromdimethyldisilan. Die Kristalle besaßen das gleiche Aussehen wie die, die bei der Bromierung des flüchtigen Produktes erhalten wurden (S. 63), der Schmelzpunkt lag bei 92.6°C .

6. Ergebnis des Versuches

Eingesetzt wurden	1.3457 g = 10.76 mMol meH_2SiBr
Zurückgewonnen wurden	-
Umgesetzt wurden	1.3457 g = 10.76 mMol meH_2SiBr .

1.3457 g = 10.76 mMol meH_2SiBr wurden umgesetzt = 21.52 mVal Wasserstoff. Im meSiH_3 (250.7 mg = 5.43 mMol) sind 16.29 mVal Wasserstoff (= 75.7%) enthalten. Durch Bromierung des nichtflüchtigen Öls (2. c) wurden 2.55 mVal Wasserstoff in Form von 206.5 mg HBr gefunden, der Anteil des flüchtigen Produktes (2. b) ergab 0.49 mVal Wasserstoff in Form von 39.6 mg HBr. Das bedeutet einen Fehlbetrag von $21.52 - 16.29 - 2.55 - 0.49 = 2.19$ mVal Wasserstoff.

In Form der 1.3457 g meH_2SiBr wurden 485.3 mg meH_2Si eingesetzt. Die Reaktionsprodukte wogen 481.4 mg (250.7 mg meSiH_3 , 78.7 mg flüchtiges Produkt, 152.0 mg nichtflüchtiges Produkt).

D. Zusammenfassung

A. Einwirkung von Natriumamalgalam auf Trimethylmonobromsilan me_3SiBr

- 1.) Trimethylmonobromsilan me_3SiBr liefert beim Schütteln mit Natriumamalgalam Hg/Na das bisher unbekannte Bis(trimethylsilyl)-quecksilber $(\text{me}_3\text{Si})_2\text{Hg}$ nach



Es ist eine kristalline, oberhalb von 40°C sublimierbare, feuchtigkeitsempfindliche Verbindung von gelber Farbe, deren Formel sich durch Molekulargewichtsbestimmung, durch quantitativ geführte thermische Zersetzung sowie durch quantitativ geführte Umsetzung mit HCl ergab (s. unten). Neben NaBr ist diese Verbindung das ausschließliche Produkt dieser Reaktion. Hexamethyldisilan $(\text{me}_3\text{Si})_2$ entsteht nicht. me_3SiJ und me_3SiCl reagieren entsprechend, die besten zeitlichen Ausbeuten gibt me_3SiJ . Es ist zweckmäßig, die Trimethylsilylhalogenide im Überschuß zu verwenden, da sich das entstehende $(\text{me}_3\text{Si})_2\text{Hg}$ darin löst und so verhindert wird, daß das Reaktionsgemisch fest wird.

- 2.) Das Bis(trimethylsilyl)-quecksilber $(\text{me}_3\text{Si})_2\text{Hg}$ ist die erste Si-Hg-Verbindung, außerdem handelt es sich hier um die erste flüchtige Verbindung mit direkter Si-Metall-Bindung (vgl. hierzu ¹²). Der Schmelzpunkt liegt bei $102^\circ\text{--}104^\circ\text{C}$, die Schmelze erscheint tiefer gelb gefärbt als die Kristalle, die häufig durch mitsublimierte geringe Hg-Mengen einen leicht grünlichen Farbton besitzen. Nach der Dampfdruckmethode in Äther wurde das Molekulargewicht bestimmt: 324.2, der berechnete Wert liegt bei 346.87. Bei tagelangem Erhitzen auf 160° erfolgt quantitative Zersetzung unter Abscheidung von Hg und Bildung von Hexamethyldisilan $(\text{me}_3\text{Si})_2$, das auf diese Weise sehr rein gewonnen werden kann. Über die thermische Zersetzung analoger Si-Hg-Verbindungen $(\text{R}_3\text{Si})_2\text{Hg}$ müßte es möglich sein, weitere symmetrische Disilane $(\text{R}_3\text{Si})_2$ rein darzustellen.

$(\text{me}_3\text{Si})_2\text{Hg}$ reagiert mit HCl unter Bildung von Hg, Trimethylsilan und Trimethylchlorsilan nach



Die Auswertung dieser Gleichung zeigt, daß im $(\text{me}_3\text{Si})_2\text{Hg}$ das Quecksilber negativ polarisiert sein muß.

An der Luft (Luftfeuchtigkeit) zersetzt sich $(\text{me}_3\text{Si})_2\text{Hg}$ unter Hg-Abscheidung und Bildung einer Flüssigkeit von unangenehmem Geruch.

B. Darstellung von Dimethylmonobromsilan me_2HSiBr
und Monomethylmonobromsilan meH_2SiBr

- 3.) Sowohl die Existenz des $(\text{me}_3\text{Si})_2\text{Hg}$ selbst als auch seine einfache Bildungsreaktion bieten für die Chemie des Siliciums neue Möglichkeiten. Um zur Frage der Existenz einer rein anorganischen Silylquecksilber-Verbindung $(\text{H}_3\text{Si})_2\text{Hg}$ beizutragen, wurde die Umsetzung mit Hg/Na auf me_2HSiBr und meH_2SiBr übertragen.

Zu diesem Zwecke war es notwendig, diese bis dahin noch unbekannten Methylbromsilane herzustellen. Durch Umsetzen der entsprechenden Methylsilane me_2SiH_2 bzw. meSiH_3 mit HBr am AlBr_3 -Kontakt bei Zimmertemperatur - SiH_4 reagiert erst bei $80^\circ\text{--}90^\circ\text{C}$ ¹³⁾ - lassen sich me_2HSiBr und meH_2SiBr leicht in größeren Mengen gewinnen.

- 4.) Dimethylmonobromsilan me_2HSiBr wurde auf diese Weise erstmals dargestellt. Es ist eine leicht bewegliche, an der Luft rauchende Flüssigkeit. Molekulargewicht gef.: 137.3, ber.: 139.08. Dichte bei 0°C : 1.35. Schmelzpunkt: -84°C . Die Dampfdruckkurve wurde für den Bereich von $+20.4^\circ\text{C}$ bis -29.2°C aufgenommen, die Gleichung lautet: $\log p = -1640.6/T + 7.8383$. Siedepunkt (extrapoliert): $+57.7^\circ\text{C}$. Verdampfungsenthalpie: 7501.6 cal. Auf die gleiche Weise wurde Monomethylmonobromsilan meH_2SiBr dargestellt. Es ist eine leicht bewegliche, an der Luft rauchende Flüssigkeit. Molekulargewicht gef.: 123.0, ber.: 125.02. Die Dampfdruckkurve wurde für den Bereich von -15.1°C bis $+7.0^\circ\text{C}$ aufgenommen, aus den p-Werten -15.1°C und $+2.0^\circ\text{C}$ wurde die Dampfdruckgleichung berechnet: $\log p = -1486.6/T + 7.7200$, der daraus extrapolierte Siedepunkt liegt bei 32°C .

- 5.) Die Übertragung der Reaktion mit Hg/Na auf die Methylbromsilane me_2HSiBr und meH_2SiBr ergab, daß Verbindungen, die Wasserstoff und Quecksilber am gleichen Si-Atom besitzen, zumindest bei Zimmertemperatur nicht stabil sind, sondern disproportionieren oder unter Hg -Ausscheidung und gleichzeitiger Si-Si-Synthese zerfallen. Ebenfalls gilt die Zerfallsneigung auch für die durch Disproportionierung entstandenen Si-Hg-Verbindungen.

Die Bildung der Produkte, die bei diesen Reaktionen auftraten, läßt sich nicht anders erklären, als dadurch, daß man das primäre Auftreten von Si-Hg-Verbindungen annimmt.

C. Einwirkung von Natriumamalgam auf Dimethylmonobrom-
silan me_2HSiBr

6.) So entsteht bei der Einwirkung von Hg/Na auf me_2HSiBr primär Bis(dimethylsilyl)-quecksilber $(\text{me}_2\text{HSi})_2\text{Hg}$ nach

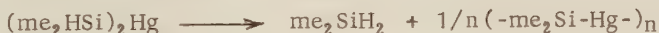


das unter Hg-Ausscheidung nach



in Tetramethyldisilan $(\text{me}_2\text{HSi})_2$ übergeht, das hierbei erstmals dargestellt wurde.

Durch Disproportionierung nach



entsteht Dimethylsilan me_2SiH_2 und "Dimethylsilylen-quecksilber" $(\text{me}_2\text{SiHg})_n$ als eine Verbindung unbekannter, jedoch nicht unbegrenzter Molekülgröße. Dieses zerfällt in Hg und Siliciumdimethyl me_2Si , dessen Auftreten daraus hervorgeht, daß neben me_2SiH_2 und $(\text{me}_2\text{HSi})_2$ unter den Produkten der Reaktion das 1, 1, 2, 2, 3, 3-Hexamethyltrisilan $\text{me}_2\text{HSi} \cdot \text{Si}(\text{me}_2)_2 \cdot \text{SiHme}_2$ und das 1, 1, 2, 2, 3, 3, 4, 4-Oktamethyltetrasilan $\text{me}_2\text{HSi} \cdot \text{Si}(\text{me}_2)_2 \cdot \text{Si}(\text{me}_2)_2 \cdot \text{SiHme}_2$ zu finden sind. Es wird angenommen, daß es sich bei der Bildung von $\text{H}(\text{Sime}_2)_3\text{H}$ und $\text{H}(\text{Sime}_2)_4\text{H}$ um eine Art Ziegler-Synthese handelt, d.h. daß sich hier me_2Si in ähnlicher Weise in eine Silyl-Hg-Bindung $\text{me}_2\text{HSi-Hg}$ einschleibt wie es Äthylen $(\text{CH}_2)_2$ bei einer Alkyl-Al-Bindung $\text{R}_3\text{C-Al}$ vermag. "Synthesen mit Siliciumdimethyl" scheinen auch bei der Weiterreaktion des "Dimethylsilylen-quecksilbers" me_2SiHg eine Rolle zu spielen.

7.) Die bei dieser Reaktion erhaltenen Si-Hg-Verbindungen der allgemeinen Formel $(\text{me}_2\text{SiHg})_n$ und $[(\text{me}_2\text{Si})_n\text{Hg}]_m$ lösen sich in Hexan mit gelber Farbe, während das lösungsmittelfreie Produkt orange-gelb gefärbt ist. Durch Sublimation lassen sich bei 50°C nur geringe Mengen grün-gelb gefärbter Kristalle aus diesem Gemisch gewinnen. Diese Verbindungen sind äußerst lichtempfindlich. Sie zerfallen bei Belichtung - ebenfalls auch durch Thermolyse - unter Hg-Ausscheidung und Bildung eines farblosen, trüben, hochviskosen Produktes $(\text{me}_2\text{Si})_n$. Dieses beginnt bei 60°C zu schmelzen, bei 90°C findet geringes Destillieren statt, bei 105°C wird es klare, leicht bewegliche Flüssigkeit.

8.) Bei der Bromierung des Hg-freien Produktes $(\text{me}_2\text{Si})_n$ wird Bromwasserstoff HBr, Dimethyldibromsilan me_2SiBr_2 und ein nichtflüchtiges, bromiertes Produkt erhalten. Es wird angenommen, daß der Bromwasserstoff von beigemengten nichtflüchtigen, höheren Gliedern der Reihe $\text{H}(\text{Sime}_2)_n\text{H}$ stammt, die bei der Umsetzung von me_2HSiBr mit Hg/Na neben Tri- ($n = 3$) und Tetrasilan ($n = 4$) gebildet werden.

9.) An flüchtigen Methylsilanen wurden erstmals durch Umsetzung von me_2HSiBr mit Hg/Na erhalten:

Tetramethyldisilan $\text{H}(\text{Sime}_2)_2\text{H}$. Es ist eine farblose, leichtbewegliche Flüssigkeit. Molekulargewicht gef.: 118.2, ber.: 118.33. Schmelzpunkt: -92° bis -93°C . 0° -Tension: 21.8 Torr. Die Dampfdruckgleichung, die aus den p-Werten bei 16.8°C und 45.2°C berechnet wurde, lautet: $\log p = -1685.0/T + 7.5508$. Siedepunkt (extrapoliert): 187.6°C

Hexamethyltrisilan $\text{H}(\text{Sime}_2)_3\text{H}$. Es ist eine farblose Flüssigkeit. Molekulargewicht gef.: 167.8, ber.: 176.49. 0° -Tension: 2.2 Torr. Schmelzpunkt: -68° bis -69°C .

Oktamethyltetrasilan $\text{H}(\text{Sime}_2)_4\text{H}$. Es ist eine farblose Flüssigkeit von öligter Konsistenz, die bei 0° noch keinen Dampfdruck besitzt. Molekulargewicht gef.: 227.8, ber.: 234.65. Der Schmelzpunkt konnte nicht bestimmt werden, da die Substanz nicht kristallin erhalten werden konnte, sondern bei Abkühlung mit flüssiger Luft glasig erstarrt.

10.) Nicht in jedem Fall treten bei der Behandlung von me_2HSiBr mit Hg/Na Si-Hg-Verbindungen auf. Bei zu konzentriertem Amalgam bleibt die für deren Anwesenheit charakteristische gelbe Färbung aus. Die flüchtigen Produkte sind jedoch die gleichen. Das nichtflüchtige Material ergab bei der Bromierung ebenfalls HBr, me_2SiBr_2 und ein nichtflüchtiges Bromierungsprodukt. Jedoch wurde hier erstmals ein Tetramethyldibromdisilan $(\text{me}_2\text{SiBr})_2$ gefunden.

11.) Das bisher unbekannte Tetramethyldibromdisilan $(\text{me}_2\text{SiBr})_2$ ist eine farblose, kristalline Substanz, die bei Zimmertemperatur im HV gut flüchtig ist. Molekulargewicht gef.: 269.0, ber.: 276.15. Schmelzpunkt: 57° - 58°C . Durch Hydrolyse wurde über den entwickelten Bromwasserstoff der Bromwert bestimmt: 0.209 mmol HBr gefunden; berechnet auf die Einwaage: 0.236 mmol.

D. Einwirkung von Natriumamalgam auf Dimethyldibromsilan me_2SiBr_2

- 12.) Das Auftreten von "Dimethylsilylen-quecksilber" me_2SiHg ließ sich noch dadurch beweisen, daß auch Dimethyldibromsilan me_2SiBr_2 mit Hg/Na unter Bildung der gelben Si-Hg -Verbindungen reagiert. Bei dieser Umsetzung treten keinerlei flüchtige Verbindungen auf. Die Si-Hg -Verbindungen zeigen das gleiche Verhalten gegen Licht und gegen Erhitzen wie die Si-Hg -Verbindungen der Reaktion von me_2HSiBr mit Hg/Na . Sie zerfallen dabei unter Hg -Ausscheidung und Bildung einer trüben, wachsartigen Masse, die bei 70°C zu schmelzen beginnt. Bei der Bromierung des Hg -freien Produktes $(\text{me}_2\text{Si})_n$ wird als flüchtige Substanz lediglich me_2SiBr_2 gefunden.

E. Einwirkung von Natriumamalgam auf Monomethylmonobromsilan meH_2SiBr

- 13.) Bei der Einwirkung von Hg/Na auf Monomethylmonobromsilan meH_2SiBr sind keine Si-Hg -Verbindungen erhältlich. Dimethyldisilan $(\text{meH}_2\text{Si})_2$ sowie die Verbindungen der Reihe $\text{H}(\text{SiMeH})_n\text{H}$ treten nicht auf, möglicherweise sind sie gegenüber Hg/Na nicht mehr stabil.
- 14.) Unter den flüchtigen Produkten wird Monomethylsilan meSiH_3 gefunden, das nur durch Disproportionierung in Analogie zur Reaktion von me_2HSiBr mit Hg/Na entstanden sein kann.
- 15.) Außerdem wird noch eine farblose, schwerflüchtige Substanz gefunden, deren Tension bei Zimmertemperatur 6-8 Torr beträgt. Das Molekulargewicht wurde im Dampfzustand zu 219,3 bestimmt. Bei der Bromierung des Produktes (Zimmertemperatur) wurden HBr und Tetrabromdimethyldisilan $(\text{meSiBr}_2)_2$ gefunden. Das Verhältnis $\text{HBr} : (\text{meSiBr}_2)_2$ betrug 2 : 1, was in Verbindung mit dem Molekulargewicht und der me- , H- und Si- Bilanz für eine Formel $(\text{meHSi})_5$ der flüchtigen Ausgangssubstanz spricht. Allerdings entstand das 2 $\text{HBr} / (\text{meSiBr}_2)_2$ -Gemisch nur mit einer Ausbeute von 40%.
- 16.) Unter den nichtflüchtigen Produkten der Reaktion von meH_2SiBr mit Hg/Na findet sich neben einem unlöslichen weißen Pulver ein hexanlösliches, farbloses Öl.
- 17.) Die Bromierung dieses Öls liefert - genau wie die Bromierung der flüchtigen Substanz - neben nichtflüchtigen Bromierungsprodukten HBr und Tetrabromdimethyldisilan $(\text{meSiBr}_2)_2$. Das Auftreten von HBr und $(\text{meSiBr}_2)_2$ bei der Bromierung der beiden Substanzen zeigt, daß bei beiden gleiche Strukturelemente vorliegen müssen.

- 18.) Tetrabromdimethyldisilan (meSiBr_2)₂ ist eine bei Zimmertemperatur im HV gerade noch flüchtige, farblose, kristalline Substanz. Schmelzpunkt: 92°-93°C. Molekulargewicht im Dampfzustand gef.: 430.0, ber.: 405.91. Der über HBr bestimmte Bromwert lag bei 0.406 mMol; berechnet auf die Einwaage: 0.396 mMol.
- 19.) Über die Konstitution der beiden Substanzen, die bei der Behandlung von meH_2SiBr mit Hg/Na neben meSiH_3 entstehen und bei denen möglicherweise außer dem Strukturelement meHSi in geringstem Umfang auch das Strukturelement meSi beteiligt ist, kann noch keine sichere Aussage gemacht werden. Die einfachste Annahme ist, daß verschieden hohe Polymerisationsgrade der Verbindung meHSi vorliegen.

E. IR-Aufnahmen

Die Aufnahmen [†]) wurden mit einem Gerät vom Typ "Perkin-Elmer 21" im NaCl-Bereich durchgeführt.

Mit Ausnahme des weißen, unlöslichen Pulvers (vgl. S. 60, 2,e), das in Nujol eingebettet wurde, erfolgten die Aufnahmen in flüssiger Phase. Es wurden nur die Absorptionsfrequenzen aufgeführt, die zum qualitativen Nachweis von Si-H- und Si-me-Bindungen dienen (die Zuordnung erfolgte nach L.J. BELLAMY ¹⁴). Die Si-O-Si-Schwingungen der Substanzen 4-6 stammen offensichtlich von einer Hydrolyse beim Präparieren zur Messung her. Ihre Intensität war relativ gering, während die der anderen Banden sehr stark war.

Tabelle

	1.	2.	3.	4.	5.	6.
Si-H	2097	2100	2079	2119	2132	2105
Si-me	1247	1237	1231	1247	1252	1250
	881	870	890		868	874
	832	829	832	855	841	
	793	796	769	792	773	768
Si-O-Si	-	-	-	1043	1059	1037

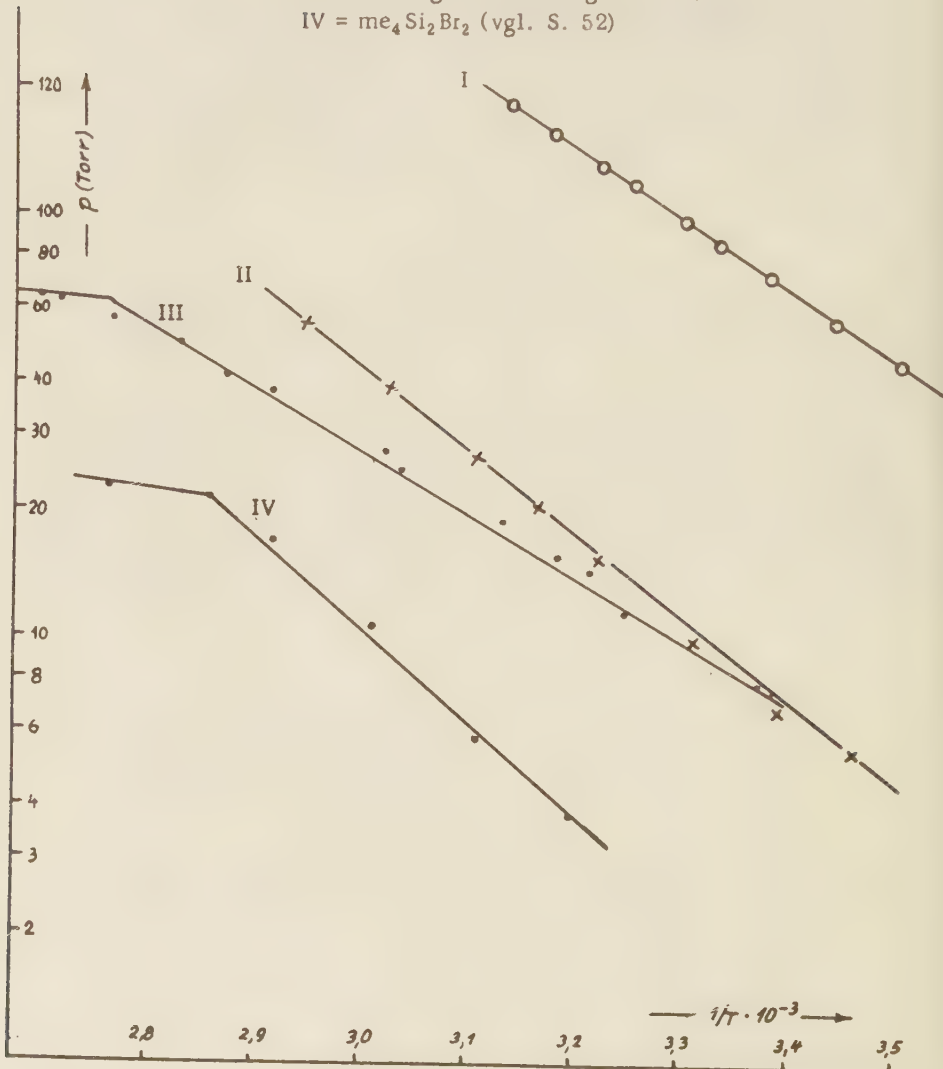
[†]) An dieser Stelle möchte ich Herrn Dr. H. Fritz für die Anfertigung der Aufnahmen danken.

Bei den Substanzen handelte es sich um:

1. $\text{me}_4\text{Si}_2\text{H}_2$ (vgl. S. 44)
2. $\text{me}_6\text{Si}_3\text{H}_2$ (vgl. S. 44)
3. $\text{me}_8\text{Si}_4\text{H}_2$ (vgl. S. 51)
4. flüchtiges Produkt (vgl. S. 60, 2.c)
5. nichtflüchtiges, hexanlösliches Produkt (vgl. S. 60, 2.d)
6. nichtflüchtiges, unlösliches Produkt (vgl. S. 60, 2.e)

F. DampfdruckkurvenI = $\text{me}_4\text{Si}_2\text{H}_2$ (vgl. S. 50)II = $\text{me}_6\text{Si}_3\text{H}_2$ (vgl. S. 51)

III = flüchtiges Produkt (vgl. S. 61, 2.b)

IV = $\text{me}_4\text{Si}_2\text{Br}_2$ (vgl. S. 52)

G. Literaturverzeichnis

- 1) C. A. BURKHARD, J. Am. Chem. Soc. 71, 963 (1949).
- 2) A. STOCK und C. SOMIESKI, Ber. 54, 524 (1921).
- 3) H. J. EMELÉUS, A. G. MADDOCK und C. REID, J. Chem. Soc. 353 (1941).
- 4) A. STOCK und C. SOMIESKI, Ber. 56, 247 (1923).
- 5) A. STOCK und F. ZEIDLER, Ber. 56, 986 (1923).
- 6) E. STAUDE, Diplomarbeit, München 1959.
- 7) A. STOCK, Ber. 50, 989 (1917), Ber. 53, 751 (1920).
- 8) H. LUX, Anorg.-chem. Experimentierkunst, Leipzig 1959.
- 9) L. KREUZBICHLER, Diplomarbeit, München 1959.
- 10) E. V. A. EBSWORTH und H. J. EMELÉUS, J. Chem. Soc. 439, 2151 (1958).
- 11) L. O. BROCKWAY und N. R. DAVIDSON, J. Am. Chem. Soc. 63, 3287 (1941).
- 12) M. V. GEORGE, G. D. LICHTENWALTER und H. GILMAN, J. Am. Chem. Soc. 81, 978 (1959).
- 13) H. E. OPITZ, J. S. PEAKE und W. H. NEBERGALL, J. Am. Chem. Soc. 78, 292 (1956).
- 14) L. J. BELLAMY, The Infra-red Spectra of Complex Molecules, London 1954.

Lebenslauf

Als dritter Sohn des Professors Dr. Herbert Staude und seiner Ehefrau Eva, geb. Pieck, wurde ich am 9. Oktober 1933 in Dresden geboren. Die Volksschule besuchte ich in Berlin und in Schmölln/Thür. 1952 legte ich das Abitur an der Oberschule in Schmölln ab. Im Herbst 1952 begann ich in Leipzig das Chemiestudium, das ich ab Wintersemester 1956/57 in München fortsetzte. Das Diplom-Hauptexamen legte ich im Mai 1957 ab. Im Anschluß daran begann ich unter Leitung von Herrn Prof. Dr.-Ing. Dr. rer. nat. h. c. Egon Wiberg mit der Durchführung der Diplom- und Doktorarbeit. Seit März 1958 bin ich mit der Verwaltung einer wissenschaftlichen Assistentenstelle betraut.

